SYNTHESEN, CHARAKTERISIERUNG UND HALBLEITEREIGENSCHAFTEN OLIGOMERER UND POLYMERER VINYLENE MIT HETEROARYLEN- ODER ARYLENEINHEITEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Hans-Jörg Beer
aus Sommerfeld

1976

SYNTHESEN , CHARAKTERISIERUNG UND HALBLEITEREIGENSCHAFTEN OLIGOMERER UND POLYMERER VINYLENE MIT HETEROARYLEN– ODER ARYLENEINHEITEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Hans-Jörg Beer
aus Sommerfeld

1. Gutachter : Prof. Dr. G. Koßmehl

2. Gutachter : Prof. Dr. G. Manecke

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung : 16.3.1976

Tag der Promotion :

Druck: Zentrale Universitätsdruckerei, V a A 4

In Dankbarkeit meiner Mutter

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547205_0036

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Koßmehl im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin im Fachbereich 21 angefertigt.

Für die Auswahl des Themas und die stets fördernde Unterstützung dieser Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. G. Koßmehl.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Prof. Dr. W. Broser für die Realisierung der HMO-Berechnungen, Herrn Prof. Dr. Dr. H. Paradies für die Bereitstellung der Röntgendaten, Herrn Dr. G. Holzmann und Herrn Dr. K. Roth für die Diskussion der MS-und NMR-Spektren, sowie last not least den Mitarbeitern meiner Arbeitsgruppe für die kollegiale Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 9
2. Problemstellung 11
3. Spezieller Teil 14
3.1 Synthesen von oligomeren und polymeren Vinylenen mit aromatischen bzw. heteroaromatischen Einheiten 14
3.1.1 Synthesen der oligomeren und polymeren Vinylene mit Arylen-bzw. Heteroarylen-Einheiten 14
3.1.1.1 Darstellung der benötigten Wittig-Salze 14
3.1.1.1.1 Darstellung der alkoxylierten p-Xylole und des 2,5-Dialkoxy-1-methylbenzols 16
3.1.1.1.2 Bromierung der alkoxylierten Methylbenzole 16
3.1.1.1.3 Darstellung der Mono-und Bis-Wittigsalze 17
3.1.1.2 Wittig-Reaktionen 20
3.1.1.2.1 Wittig-Reaktionen mit 2-Thiophencarbaldehyd oder 2,5-Thiophendicarbaldehyd zu oligomeren Vinylenen 20
3.1.1.2.2 Wittig-Reaktionen mit Benzaldehyd oder Terephthalaldehyd zu oligomeren Vinylenen 23
3.1.1.2.3 Wittig-Reaktionen zu polymeren Vinylenen mit alkoxylierten p-Phenylen und p-Phenylen-bzw. 2,5-Thienylen-Einheiten 24
3.1.2 Synthesen der oligomeren und polymeren Vinylene mit ververschiedenen Heteroaromaten-Einheiten durch Knoevenagel-Kondensation 28
3.1.2.1 Darstellung der verschieden substituierten 3-Methylchinoxalin-und 3,7-Dimethyl-1,4,5,8-tetraazaanthracen-Derivate für die Knoevenagel-Kondensation 28
3.1.2.1.1 Darstellung substituierter Chinoxalinderivate 28
3.1.2.1.2 Darstellung substituierter 1,4,5,8-Tetraazaanthracenderivate 30
3.1.2.2 Knoevenagel-Kondensationen 40
3.1.2.2.1 Darstellung oligomerer Vinylene aus 3-Methylchinoxalin-bzw. 3,7-Dimethyl-1,4,5,8-tetraazaanthracenderivaten und 2-Thiophencarbaldehyd bzw. 2,5-Thiophendicarbaldehyd ... 40

3.1.2.2.2 Darstellung polymerer Vinylene mit verschieden substituierten 1,4,5,8-Tetraaza-3,7-anthrylen-und 2,5-Thienylen-Einheiten 43
3.2 Die osmometrische Molmassenbestimmung einiger löslicher polymerer Vinylene 47
3.3 Spektroskopische Eigenschaften der dargestellten Verbindungen 49
3.3.1 Infrarotspektren 49
3.3.1.1 Die Infrarotspektren der Stickstoffheterocyclen und daraus synthetisierter Vinylene 49
3.3.1.1.1 Die Lactam-Carbonylschwingungen 49
3.3.1.1.2 Die Schwingungen der Äthergruppe 50
3.3.1.1.3 Die Gerüst-und CH-out of plane Schwingungen 50
3.3.1.1.4 Die Schwingungen der Vinylengruppe 51
3.3.1.2 Die Infrarotspektren der alkoxylierten Benzolderivate und daraus synthetisierter Vinylene 57
3.3.1.2.1 Die Gerüst-und CH-out of plane-Schwingungen 57
3.3.1.2.2 Die Schwingungen der Äthergruppe 58
3.3.1.2.3 Die Schwingungen der Vinylengruppe 59
3.3.2 Die Elektronenspektren 65
3.3.2.1 Die Elektronenspektren der Stickstoffheterocyclen und der daraus synthetisierten Vinylene 65
3.3.2.2 Die Elektronenspektren der alkoxylierten Benzolderivate und der daraus synthetisierten Vinylene 70
3.3.3 Die ^{1}H-NMR-Spektren 73
3.3.4 Die Massenspektren 76
3.4 Röntgenstrukturuntersuchung 83
3.5 Thermogravimetrische Analyse der polymeren Vinylene mit substituierten 1,4,5,8-Tetraaza-3,7-anthrylen-und 2,5-Thienylen-Einheiten 85
3.6 Elektrische Leitfähigkeitsuntersuchungen 89
4. Experimenteller Teil 94
5. Zusammenfassung 137
6. Literaturverzeichnis 143

1. Einleitung

Die ersten Untersuchungen über elektrische Eigenschaften organisch-chemischer Verbindungen müssen in das Ende des 19. Jahrhunderts datiert werden[1-5]. 1948 erkannten D.D. Eley und A.T. Vartanyan[6-7] unabhängig voneinander eine für organische Verbindungen damals beachtliche elektrische Leitfähigkeit bei Kupferphthalocyanin. Die elektrische Dunkel- und Photoleitfähigkeit von Anthracen, das einen gewissen Modellcharakter für einige in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen besitzt, wurde seit 1953 grundlegend in den Arbeitskreisen von L.E. Lyons und W.G. Schneider untersucht[8-10].

Von den zahlreichen zusammenfassenden Darstellungen über elektrische Eigenschaften organischer Verbindungen aus jüngster Zeit seien im Folgenden einige Autoren genannt:

J.J. Brophy und J.W. Buttrey, Y. Okamoto und W. Brenner, H.A. Pohl, J.P. Suchet, A.W. Toptschijew und E. Rexer, F. Gutman und L.E. Lyons, G. Koßmehl und G. Manecke, Ya. M. Paushkin, H. Meier, und J.E. Katon.[11-20].

Als technische Anwendung erwägt man geeignete organische Verbindungen, besonders polymere Halbleiter, in der Elektronik u.a. als Gleichrichter, Thermistoren, Thermoelemente und Photoelemente einzusetzen.

Unter organischen-bzw. polymeren organischen Halbleitern versteht man solche Substanzen:

+ die bei Zimmertemperatur eine spez. elektrische Leitfähigkeit von 10^{+4} bis $10^{-15} \Omega^{-1}$ cm^{-1} besitzen.
+ die mit steigender Temperatur gemäß $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E/2kT)$ eine Zunahme von σ aufweisen.
+ die den elektrischen Strom bei Belichtung meist besser als im Dunkelzustand leiten.
+ die an zwei verschieden temperierten Elektroden eine Thermospannung entwickeln.

Aus der Vielzahl der organischen Substanzen, die Halbleitereigenschaften aufweisen, läßt sich bis heute keine einheitliche Theorie des elektrischen Leitungsmechanismus ableiten. Das für anorganische Halbleiter bewährte

Bändermodell setzt eine möglichst ideale Festkörperstruktur voraus. Im Gegensatz zu den anorganischen Halbleitern gehören die organischen Halbleiter zur Gruppe der Molekülgittersysteme. Dabei gilt der dem Bändermodell zugrund liegende Leitungsmechanismus möglicherweise für einzelne π-konjugierte Makromoleküle oder polykonjugierte Regionen, die eine hohe Ordnung aufweisen[21]. An den mikrokristallinen Korngrenzen des Festkörpersystems wird der Leitungsvorgang vermutlich durch "Hüpfprozesse" vollzogen. Elektronische Struktur und Festkörperordnung beeinflussen damit wesentlich die Halbleitereigenschaften organischer Systeme. Bezüglich der Elektronenstruktur weiß man, daß das Gesamtelektronensystem energetisch leicht anregbar sein muß. Das gilt für Verbindungen:

+ mit großen konjugierten π-Elektonensystemen[17),22-24)]
+ die Ladungsübertragungs-(Donator-Akzeptor)-Komplexe sind[25-28)]
+ mit ausgeprägten Wasserstoffbrückenbindungen[29)]
+ Metallkomplexe bzw. Chelate, insbesondere Polychelate und Koordinationspolymere[30-32)].

Wie sich aus Untersuchungen von G. Koßmehl[33-34)] ergibt, beeinflußt die Festkörperordnung die elektrische Leitfähigkeit organischer Systeme vorteilhaft, wenn eine möglichst hohe π-Elektronendichte pro Volumeneinheit erreicht wird, da π-Elektronen im Konjugationssystem Ladungsträgerfunktion besitzen. In diesem Zusammenhang fanden russische Autoren[35-36)], bei gemischten Polyazophenylenen, daß durch Unterbrechung des aromatisch konjugierten Systems durch eine Methylengruppe die elektrische Leitfähigkeit um fünf Einheiten zunimmt. Dieser Effekt muß auf einen gegenüber dem konjugierten System erhöhten Kristallinitätsgrad zurückgeführt werden[37)].

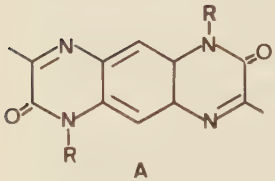
2. Problemstellung

Die vorliegende Arbeit sollte u.a. an verschiedenen Polymeren mit konjugierten π-Bindungssystemen die Auswirkung von Strukturänderungen im elektronischen und sterischen Bereich auf ihre Halbleitereigenschaften untersuchen. Als solche Systeme wurden von mir bereits oligomere und polymere Vinylene mit 1,4,5,8-Tetraazaanthrylen-Einheiten synthetisiert. Dabei wurden elektronische Struktureinflüsse durch Einbau verschiedener aromatischer Systeme mit unterschiedlichem π-Elektronencharakter studiert. Diese polymeren Systeme weisen elektrische Leitfähigkeiten bis zu $10^{-5}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ auf[38]. Sie stellen durchweg unlösliche, schwer zu verarbeitende Materialien dar, die bis 350°C oder höher nicht schmelzen oder erweichen. Um diese physikalischen Eigenschaften und damit auch die Festkörperordnung zu verändern, sollten Alkylsubstituenten, die selbst keinen wesentlichen positiven Beitrag zur Leitfähigkeit liefern, in geeigneter Form als Seitengruppen eingebaut werden, ohne die konjugierte Hauptkette der Polymeren zu unterbrechen. Durch Variation der Alkylkettenlänge sollte die Raumstruktur so verändert werden, daß lange Gruppen wie $-C_{16}H_{33}$ oder $-C_{18}H_{37}$ im Idealfall als intermolekulare "Spacer" fungieren und die π-Elektronensysteme im räumlichen Sinne verdünnen. Dabei wurde erwartet, daß die polymeren Produkte in apolaren Solventien löslich sind, günstige Schmelzbereiche besitzen und somit technisch gut verarbeitbar werden, wodurch der Nachteil einer verminderten Leitfähigkeit zu akzeptieren wäre. Da polykonjugierte Materialien ein System delokalisierter π-Elektronen besitzen, das durch Verringerung der inneren Energie eine erhöhte thermische Beständigkeit erhalten kann, sollten die neuen Polymeren auch auf ihre Thermostabilität untersucht werden, wobei der Einfluß der unterschiedlichen Alkylsubstitution zu prüfen war.

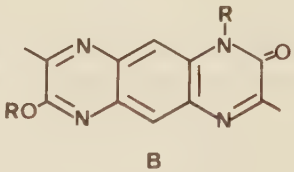
Sofern kristalline Polymerstrukturen entstehen, sollten Röntgenstrukturuntersuchungen einen qualitativen Einblick in die Festkörperordnung der polymeren Vinylene geben, um die Frage zu klären, ob die Alkylsubstitution eine charakteristische Raumstruktur zu prägen vermag.

Um neben den sterischen Effekten der Alkylsubstitution auch elektronische Struktureinflüsse auf die elektrische Leitfähigkeit untersuchen zu können,

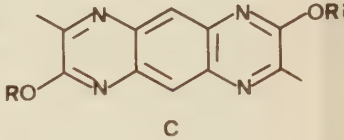
sollten polymere Vinylene mit den drei substituierten strukturisomeren 1,4,5,8-Tetraaza-3,7-anthrylen-Einheiten * A, B, C hergestellt werden:



A



B



C

R = H, $-CH_3$, $-C_4H_9$, $-C_8H_{17}$, $-C_{18}H_{37}$

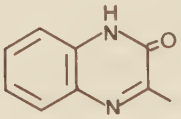
Bei der Kondensation der entsprechenden 3,7-Dimethylverbindungen mit 2,5-Thiophendicarbaldehyd wurden polymere Vinylene des allgemeinen Typs erwartet:

$$\ldots - R' - CH = CH - R - CH = CH - \ldots$$

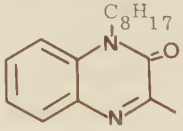
R = Einheiten A-C

R' =

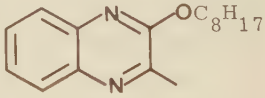
Um die Struktur der polymeren Vinylene zu sichern, sollten oligomere Vinylene mit den Heterocycleneinheiten A-C und 2-Thienylresten synthetisiert werden. Als Ergänzung dazu war die Synthese oligomerer Vinylene mit 2-Thienyl-bzw. 2,5-Thienylen-Einheiten und den Heterocyclen-Einheiten D-F aus der Chinoxalinreihe geplant:



D



E



F

$$R' - CH = CH - R - CH = CH - R'$$

R = Einheiten A-C R' =

---

* Nach dem Ringindex wird das heterocyclische Grundsystem als Pyrazino [2,3-g]-chinoxalin bezeichnet

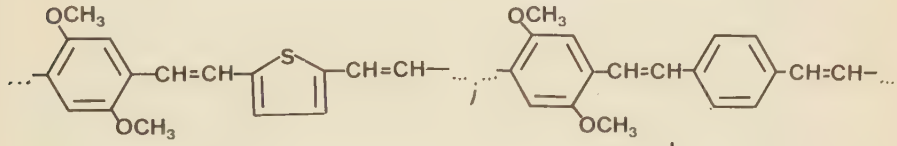
$$R - CH = CH - R'$$

$$R - CH = CH - R'' - CH = CH - R$$

R = Einheiten D-F $R' =$ $R'' =$

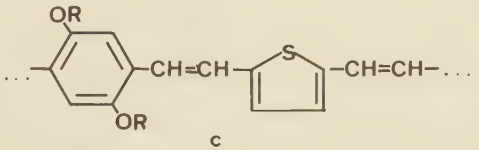
Als Aldehydkomponenten für die oligomeren bzw. polymeren Kondensationsprodukte wurde 2-Thiophencarbaldehyd oder 2,5-Thiophendicarbaldehyd gewählt, da das Thiophensystem als Elektronenüberschußaromat die elektrische Leitfähigkeit allgemein positiv beeinflußt[22].

Um eine zusätzliche Aussage über den Einfluß der Alkylsubstitution bei konjugierten Polymeren zu erhalten, sollten die von G. Koßmehl synthetisierten polymeren Halbleitersysteme a und b[39) 40)]

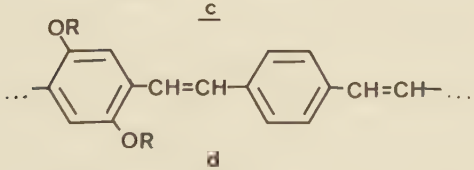


a b

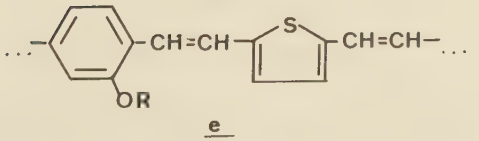
mit den alkoxymodifizierten Systemen c, d, e verglichen werden. Auch hierbei sollten entsprechende oligomere Modellverbindungen der Strukturssicherung dienen.



c



d



e

R = $-C_8H_{17}$, $-C_{16}H_{37}$

3. Spezieller Teil

3.1 Synthesen von oligomeren und polymeren Vinylenen mit aromatischen-bzw. heteroaromatischen Einheiten

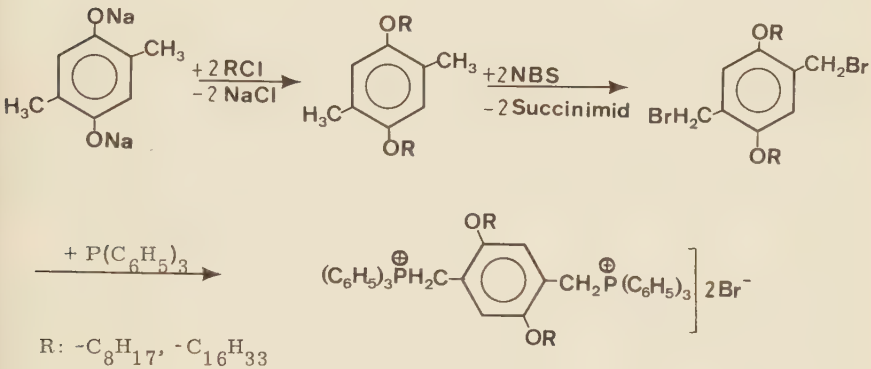
Die Bildung ungesättigter Vinylengruppen zwischen aromatischen Systemen kann prinzipiell nach verschiedenen Syntheseverfahren erreicht werden. Dabei sei an einige wichtige Methoden erinnert, wie:
PO-aktivierte Olefinierung[41], Wittigreaktion[42) 43], Aldolkondensation[44)45)] oder Anilsynthese[46].
Als Syntheseweg der geplanten oligomeren und polymeren Vinylene mit N-Heterocycleneinheiten bot sich die Aldolkondensation von α-Methyl-N-heterocyclenverbindungen mit aromatischen Mono-bzw. Dialdehyden an[47-49]. Dagegen war die Bildung der oligomeren bzw. polymeren Vinylene mit alkoxylierten Phenyleneinheiten leicht durch Wittigreaktion der entsprechenden Mono-bzw. Bisylide mit aromatische n Mono-bzw. Dialdehyden zu erreichen[22) 40].

3.1.1 Synthesen der oligomeren und polymeren Vinylene mit Arylen-bzw. Heteroarylen-Einheiten durch WITTIG-REAKTION

3.1.1.1 Darstellung der benötigten WITTIG-SALZE

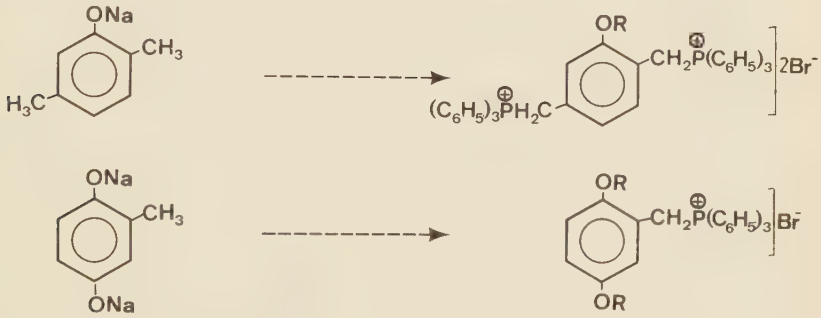
Die Synthese des 2,5-Dimethoxy-1,4-bis (triphenylphosphoniomethyl)-benzol-dichlorids, dem ersten Glied in der Reihe dieser alkoxylierten Bis-WITTIG-SALZE. gelingt problemlos durch doppelte Chlormethylierung von 1,4-Dimethoxybenzol und anschließender Umsetzung mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphin (TPP)[50].
Diese Methode versagte jedoch beim Versuch, längerkettige 1,4-Dialkoxybenzole ($C \geq 8$) mit Formaldehyd/HCl respektive Chlormethyl-methyläther zu chlormethylieren. Wie die MS-Analyse ergab, entstehen dabei vorwiegend höhermolekulare Kondensationsprodukte. Als erfolgreich erwies sich hingegen die NBS-Bromierung von 2,5-Dialkoxy-ω,ω'-p-xylolen, die durch Verätherung des 2,5-Dimethylhydrochinons mit entsprechenden Alkylhalogeniden in Na-Äthanolatlösung leicht zugänglich sind. Die anschließende Umsetzung mit TPP lieferte die gewünschten Wittigsalze.

Ein analoger Reaktionsweg führt, ausgehend von 2-Methylhydrochinon oder 2,5-Dimethylphenol, zu den entsprechenden Mono-bzw. Biswittigsalzen.



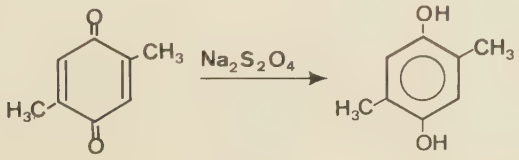
R: $-C_8H_{17}$, $-C_{16}H_{33}$

analog:



R = $-C_{16}H_{33}$

Bei der Darstellung des 2,5-Dimethylhydrochinons (1b) wurde das als Vorstufe benötigte p-Xylochinon (1a) nach einer geringfügig abgewandelten Vorschrift von L.J.Smith[51] synthetisiert, wobei die Ausbeute erhöht werden konnte. Durch Reduktion von 1a mit $Na_2S_2O_4$ wurde 1b erhalten.

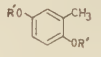
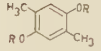
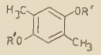
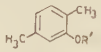


1a 1b

3.1.1.1.1 Darstellung der alkoxylierten p-Xylole und des 2,5-Dialkoxy-1-methylbenzols

Die Verätherung des 2,5-Dimethylphenols und der erwähnten Hydrochinone erfolgte nach der klassischen WILLIAMSON-Synthese mit Octylbromid bzw. Hexadecylchlorid. Dazu wurden die Hydroxyverbindungen in äthanolischem Na-Äthanolat gelöst und nach Zugabe von überschüssigem Alkylhalogenid längere Zeit am Rückfluß gekocht[52]. Die so dargestellten alkoxylierten Aromaten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Sie entstehen mit Ausbeuten bis zu 52% d.Th. und können durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge leicht von den unvollständig verätherten Nebenprodukten abgetrennt werden. Die Strukturen dieser bisher nicht bekannten Äther sind durch spektroskopische Daten und Elementaranalysen gesichert (s. Kap. 4.)

Tabelle 1 Charakterisierung der alkoxylierten Methylbenzole

Verbindung	Struktur	Ausbeute % d.Th.	Aussehen	Schmp °C
4		34	weißes Pulver	57
2		52	weiße Nadeln	70-71
3		38	weiße Nadeln	89-92
5		33	weiße Nadeln	48

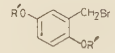
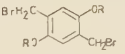
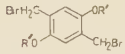
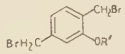
$R = C_8H_{17}$ $R' = C_{16}H_{33}$

3.1.1.1.2 Bromierung der alkoxylierten Methylbenzole

Als ein geeignetes selektives Bromierungsmittel der benzylischen Methylgruppen wurde N-Bromsuccinimid (NBS) in absol. CCl_4 eingesetzt. Die Methode führte auch bei Anwesenheit von Azo-bis-isobutyronitril nur bei zusätzlicher UV-Belichtung zu befriedigenden Ausbeuten. Dabei mußte für die einzelnen alkoxylierten Methylbenzole jeweils eine optimale Belichtungsdauer ermittelt werden, da als Nebenreaktion beachtliche Mengen an mehr-

fach bromierten Produkten und unerwünschte Kondensationsprodukte entstehen, wie an Hand der NMR-Spektren zu erkennen ist. Diese Spektren gestatten deshalb eine zuverlässige Kontrolle über die Einheitlichkeit der dargestellten Bromide. Dabei tritt das signifikante $C\underline{H}_2$-Br Protonensignal bei $\delta \sim 4,5$ ppm auf, während das der benzylischen Methylgruppe bei $\delta \sim 2,2$ ppm verschwindet (s. auch Kap. 3.3.3). Durch zusätzliche MS-Daten und richtige Elementaranalysen wurde die Struktur der Bromide gesichert. Nach der beschriebenen Bromierungsmethode wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Mono-und Dibromverbindungen hergestellt. Ihre Ausbeuten liegen zwischen 28 und 59 % d. Th..

Tabelle 2 Charakterisierung der alkoxylierten Brommethylbenzole

Verbindung	Struktur	Ausbeute % d. Th.	Aussehen	Schmp °C	δ CH_2Br ppm
8		53	weiße Kristalle	67-68	4,52 s
6		28	weiße Nadeln	86-88	4,61 s
7		59	weiße Nadeln	101	4,52 s
9		50	weiße Kristalle	70-71	4,41 s 4,50 s

$R = C_8H_{17}$ $\quad R' = C_{16}H_{33}$

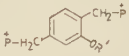
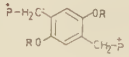
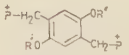
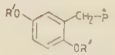
3.1.1.1.3 Darstellung der Mono-und Bis-Wittigsalze

Mit den zuvor beschriebenen Bromiden wurde die Wittigsalzbildung mit Triphenylphosphin (TPP) sowohl in Lösung, als auch in der Schmelze untersucht. Als Lösungsmittel wurden Äthanol oder DMF eingesetzt, wobei die entstandenen Wittigsalze stets schwer zu isolieren waren, da sie auch in der Kälte noch in polaren Lösungsmitteln ausgezeichnet löslich sind.
So mußte mit Äther gefällt werden, wobei nur schwer kristallisierende ölige Produkte entstanden. Wie im Falle von 11 (Tab. 3) auf Grund der Elementaranalysen gezeigt werden konnte, bilden sich Lösungsmitteladdukte (Äthanol), die trotz längeren Trocknens im Ölpumpenvakuum erhalten bleiben. Wie die

Schmelzpunktsbestimmung zeigt, schmilzt das Produkt schon bei 85°C und wird über 150°C erneut fest, nachdem offenbar das Lösungsmittel verdampft ist. Über 188°C tritt endgültiges Schmelzen ein. Demgegenüber besitzt das in der Schmelze dargestellte Wittigsalz 11 einen einheitlichen Schmelzpunkt von 182°C.

Bei dieser Methode wurden die Ausgangsverbindungen im evakuierten Rundkolben längere Zeit auf ca. 120°C erhitzt und das Schmelzprodukt anschliessend durch längeres Rühren mit Äther von den nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen befreit. Die so erhaltenen kristallinen Wittigsalze waren gut filtrierbar und ergaben Elementaranalysen für lösungsmittelfreie Produkte. Ein außerordentlich gutes Lösungsverhalten zeigte das nach beiden Methoden dargestellte Wittigsalz 12 (Tab. 3), das auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Äther oder Petroläther noch so gut löslich ist, daß eine Reinigung durch Umfällen nicht in Betracht kam. Da dieses Produkt nur für Modellverbindungen benötigt wurde, konnte das Rohprodukt direkt in die Folgereaktionen eingesetzt werden. Die Übersicht einiger Daten der dargestellten Wittigsalze ist in Tabelle 3 gegeben.

Tabelle 3 Charakterisierung der Wittigsalze

Verbindung	Struktur	Ausbeute % d. Th.	Aussehen	Schmp °C	δCH_2-P ppm	δO-CH_2 ppm
13		88	weißes Pulver	265-75	5,32 d 14 Hz	3,07 t 6 Hz
10		74	weißes Pulver	215-20	5,37 d 14 Hz	3,05 t 6 Hz
11		71	weiße Blättchen	85		
11+		89	weißes Pulver	182	5,33 d 14 Hz	3,05 t 6 Hz
12			beige	ölig	5,18 d 14Hz	3,32 t 3,63 t 6 Hz

Darstellung in der Schmelze+

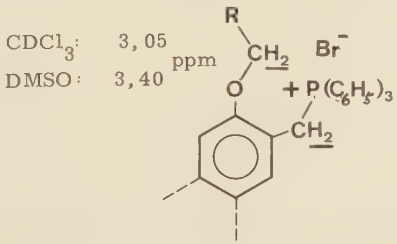
R = C_8H_{17} R' = $C_{16}H_{33}$ -$\overset{+}{P}$ steht für -$\overset{+}{P}(C_6H_5)_3$ Br^-

Die Struktur der Wittigsalze wurde mit Ausnahme von 12 durch Elementaranalysen sowie durch IR-und NMR-Spektren bestätigt. Bei den IR-Spektren

der Wittigsalze treten bei ca. 1440 cm^{-1} die starken Banden der CH_2-Deformationsschwingungen der an Phosphor gebundenen Methylengruppen auf (s.Kap. 3.3.1.2).

Beim Vergleich der in $CDCl_3$ aufgenommenen ^1H-NMR-Spektren der Wittigsalze mit denen der entsprechenden Bromvorstufen ergeben sich folgende typische Veränderungen:

Die $C\underline{H}_2$-Br Signale bei $\delta \sim 4,5$ ppm verschwinden, dafür tritt bei $\delta = 5,2$-5,4 ppm ein Dublett der $C\underline{H}_2$-$\overset{+}{P}(R)_3$-Protonen mit einer Kopplungskonstanten von $J_{PCH} = 14$ Hz auf. Die O-$C\underline{H}_2$-Protonen der Bromide werden in charakteristischer Weise nach höherem Feld ($\delta = 3,0$) verschoben. Diese relative Hochfeldverschiebung muß auf der Struktur des in $CDCl_3$ als Kontaktionenpaar vorliegenden Wittig-Salzes beruhen. Dies konnte am Beispiel der Verbindung 11 exemplarisch gezeigt werden, indem statt $CDCl_3$ das stärker polare DMSO als Lösungsmittel verwendet wurde. Dabei wurden die O-$C\underline{H}_2$-Protonen von $\delta = 3,05$ nach 3,4 ppm und die $C\underline{H}_2\overset{+}{P}(R)_3$-Protonen von $\delta = 5,37$ nach 5,0 ppm verschoben. Ursache ist die Dissoziation des Phosphoniumsalzes in solvensgetrennte Ionen, womit die relative Hochfeldverschiebung zumindest teilweise aufgehoben wird.



$CDCl_3$: 5,37
DMSO: 5,0 ppm

Über die Struktur des Kontaktionenpaares lassen sich aufgrund des geringen experimentellen Materials nur Vermutungen äußern.

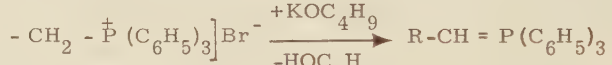
Wahrscheinlich resultiert aus der räumlichen Annäherung des Bromidions an das Phosphoratom ein starker Anisotropieeffekt, der die Ursache für den bemerkenswert großen Lösungsmitteleffekt auf die chemische Verschiebung des ortho-ständigen Alkoxysubstituenten (-O-$C\underline{H}_2$-R) ist.

3.1.1.2 WITTIG-Reaktionen

3.1.1.2.1 WITTIG-Reaktionen mit 2-Thiophencarbaldehyd oder 2,5-Thiophendicarbaldehyd zu oligomeren Vinylenen

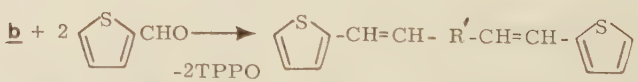
Im Hinblick auf die erwartete Löslichkeit der geplanten polymeren Vinylene in apolaren Lösungsmitteln wurde bei den Modellsynthesen der oligomeren Vinylene u.a. Benzol als geeignetes Lösungsmittel gefunden. Als Base wurde gut getrocknetes festes K-tert-Butanolat im absol. Lösungsmittel suspendiert. Dabei reagierten die eingesetzten Wittigsalze mit der Base spontan zu den gelb bis orange gefärbten Yliden. Da diese sauerstoffempfindlich sind, wurde stets unter N_2-Atmosphäre gearbeitet. Die Ylide bildeten mit dem eingesetzten 2-Thiophencarbaldehyd bzw. 2,5-Thiophendicarbaldehyd bereits nach kurzer Zeit die gelb bis rot gefärbten Vinylene, die z.T. grün bis blau fluoreszierende Lösungen ergeben. Durch mehrstündiges Kochen am Rückfluß wurde die Reaktion vervollständigt, wobei die Produkte vollständig in Benzol löslich blieben. Der gesamte Reaktionsablauf kann wie folgt beschrieben werden:

Ylidbildung:

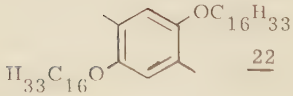


analog entsteht:

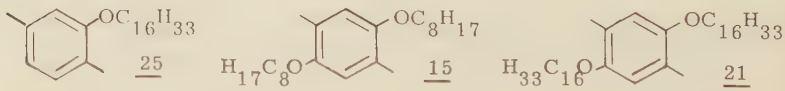
Kondensation:



R-:



-R'-:



Die noch heißen Reaktionslösungen wurden von überschüssiger Base und KBr abfiltriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mehrfach mit Methanol digeriert, um tert-Butanol und Triphenylphosphinoxid (TPPO) zu entfernen. Um ausschließlich Oligomere mit trans-Vinylen-Einheiten zu erhalten, wurden die Rohprodukte nach vollständiger Trocknung in absol. Benzol mit einer katalytischen Menge Jod längere Zeit unter Rückfluß isomerisiert.

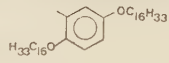
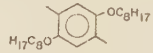
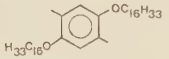
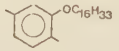
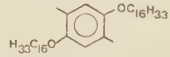
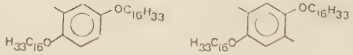
Einige Daten für Roh-und Umlagerungsprodukte sind in der Tabelle 4 enthalten. Bei allen Oligomeren ergab sich für die rohen und umgelagerten Produkte ein abweichendes Schmelzverhalten. Während die Rohprodukte allgemein breite Schmelzintervalle besitzen, zeigten die umgelagerten Produkte stets erhöhte und ziemlich scharfe Schmelzpunkte. Die IR-u Elektronen-Spektren waren dabei allerdings kaum zu unterscheiden, wobei lediglich die Extinktionswerte der Elektronenabsorptionen bei den Rohprodukten niedriger waren, als die der entsprechenden umgelagerten Vinylene. Die Gaschromatographische Analyse des Rohproduktes von 25 spricht für eine einheitliche Substanz, wobei vermutlich während der Chromatographie eine Isomerisierung stattfindet. Auch die Dünnschichtchromatogramme (Kieselgel/Cyclohexan/Äther 1:1) von Roh-und Umlagerungsprodukten waren einheitlich und lieferten keinen Hinweis auf ein cis/trans-Gemisch.

Zu Vergleichszwecken wurde die Verbindung 21 zusätzlich in Äthanol unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen dargestellt. Hierbei wurde eine geringfügig verbesserte Ausbeute beobachtet (s. Tabelle 4). Bei beiden Darstellungsverfahren wurde bezüglich der Vinylengruppen ein cis-trans-Gemisch erhalten, wie man an dem breiten Schmelzintervall bei 52-76°C erkennen kann. Dagegen schmelzen die umgelagerten Produkte scharf bei 87°C.

Wie ein Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren beider in $CDCl_3$ aufgenommenen Ansätze zeigt, treten jeweils zwei getrennte O-CH_2-Triplett signale bei δ=3,82 und 4,00 ppm mit unterschiedlichem Intensitätsverhältnis von 1:1 bzw 1:3 auf, wobei letzteres für den Benzol-Ansatz gilt. Da das Signal bei δ=3,82 ppm nach der Isomerisierung verschwindet, kann man annehmen, daß die Alkoxymethylenprotonen durch die ortho-ständigen cis-oder trans-Vinylengruppen unterschiedlich beeinflußt werden. Wenn die chemische Verschiebung der O-$C\underline{H}_2$-Protonen bei δ=3,82 ein Indiz für die cis-Vinylen-

gruppe ist, so kann man aus den unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen einen höheren trans-Vinylen-Anteil bei dem Benzolansatz erkennen. Für die übrigen oligomeren Vinylene , die in Benzol dargestellt wurden, wurde bei den Rohprodukten nur ein O-CH_2-Triplettsignal mit einer Feinstruktur beobachtet, wobei der cis-Vinylenanteil vermutlich geringer als im zuvor erwähnten Beispiel ist.

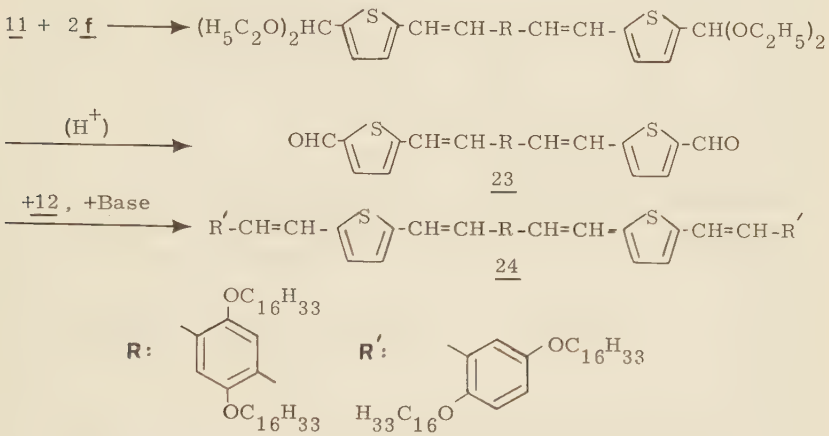
Tabelle 4 Charakterisierung der oligomeren Vinylene mit 2-Thienyl-bzw. 2,5-Thienylen- und Alkoxy-p-phenylen-bzw. 1,4-Dialkoxyphenyl- bzw. 1,4-Dialkoxy-p-phenylen-Einheiten

Verbindung	Struktur R bzw R'	Ausbeute % d.Th.	Aussehen	Schmp °C
22		59	ockerfarb. Kristalle	57-63 63-67 1)
15		69	gelbes Pulver	56-80 83 1)
21		88 2)	sattgelbe Kristalle	52-76 86-87 1)
		85	orange Kristalle	53-74 87-88 1)
25		77	gelbes gelbgrünes Pulver	85-95 92-95 1)
23		54	rotbraunes Pulver	104-5 1)
24		43	rotes Pulver	92-97 96-98 1)

1) umgelagertes Produkt
2) Ansatz in Äthanol mit K-tert-Butanolat

Um die Veränderung von Eigenschaften der oligomeren Vinylene bei Verlängerung des Konjugationssystems zu studieren, wurde das oligomere Vinylen 24 mit fünf Aromateneinheiten synthetisiert. Dazu wurde das Bis-Wittig-Salz 11 mit 5-Formyl-2-thiophencarbaldehyd-diäthylacetal **f** umgesetzt. Das ölige Rohprodukt wurde anschließend mit verdünnter HCl behandelt, um die geschützten Aldehydgruppen dieses oligomeren Vinylens freizusetzen. Der so gewonnene Dialdehyd 23 wurde gereinigt und umgelagert

und mit dem Mono-Wittig-Salz 12 zum Oligomeren 24 umgesetzt. Anschließend wurde mit Jod in absol. Benzol isomerisiert.



Wie Tabelle 4 zeigt, liegen die Ausbeuten der oligomeren Vinylene zwischen 43 und 89% d.Th.. Die Produkte zeichnen sich durch niedrige Schmelzpunkte und gute Löslichkeit in apolaren Lösungsmitteln wie Benzol, $CHCl_3$ oder CCl_4 aus. Die Elektronenabsorption wird mit Verlängerung des konjugierten Systems bathochrom verschoben (s. S.70). Die Reinigung kann durch Umkristallisieren oder Säulenchromatographie erfolgen. Alle Strukturen konnten durch Elementaranalysen, MS-, ^{1}H-NMR-, IR-und Elektronen-Spektren gesichert werden.

3.1.1.2.2 WITTIG-Reaktionen mit Benzaldehyd oder Terephthalaldehyd zu oligomeren Vinylenen

Die unter 3.1.1.2.1 beschriebenen Wittigreaktionen wurden unter gleichen Bedingungen mit Benzaldehyd bzw. Terephthalaldehyd in absol. Äthanol oder Benzol durchgeführt. Als Basen dienten K-tert-Butanolat oder 0,4 n Li-Äthanolatlösung. Die Rohprodukte wurden nach vollständiger Trocknung in absol. Benzol mit Jod isomerisiert, wodurch Produkte mit erhöhten und ziemlich scharfen Schmelzpunkten entstanden. Die IR-und Elektronenspektren der umgelagerten Produkte weisen keine wesentlichen Veränderungen gegenüber den Rohprodukten auf. Gleiches gilt für die ^{1}H-NMR-Spektren,

die keine auffälligen Veränderungen im Absorptionsbereich der Vinylenprotonen bei tiefem Feld gegenüber den Spektren der Rohprodukte erkennen lassen (s.Kap. 3.3.3).

Die Dünnschichtchromatogramme (Kieselgel, Cyclohexan/Äther 1:1) von Rohprodukten und umgelagerten Produkten sind identisch und zeigen keine Isomerentrennung, wobei allerdings eine Isomerisierung am Kieselgel erfolgt sein könnte.

Einige Daten dieser neuen oligomeren Vinylene sind in Tabelle 5 enthalten. Die Ausbeuten liegen zwischen 54 und 63 % d.Th.. Die Strukturen sind durch Elementaranalysen und Spektren gesichert.

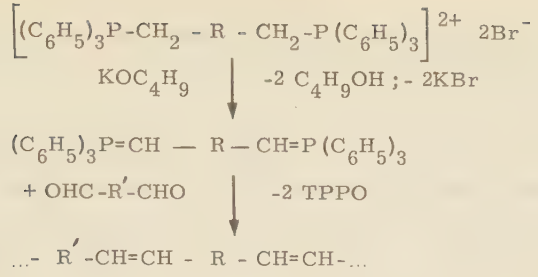
Tabelle 5 Charakterisierung der oligomeren Vinylene mit Phenyl-bzw. p-Phenylen-und 1,4-Dialkoxyphenyl-bzw. 1,4-Dialkoxy-p-phenylen-Einheiten

Verbindung	Struktur R bzw R'	Ausbeute % d.Th.	Aussehen	Schmp °C
19		54	gelbe- tiefgelbe Kristalle	50-89 89-93 +
14		63	gelbe sattgelbe Nadeln	75-100 105-6 +
18		55	gelbe gelbe Nadeln	52-85 88-89 +

+ umgelagertes Produkt

3.1.1.2.3 WITTIG-Reaktionen zu polymeren Vinylenen mit alkoxylierten p-Phenylen-und p-Phenylen-bzw. 2,5-Thienylen-Einheiten

Die allgemeine Reaktionsgleichung für Polykondensationen zwischen Bis-Wittigsalzen und aromatischen Dialdehyden lautet:



Die Bis-Wittig-Salze 10 , 11 , 13 wurden dabei mit Terephthalaldehyd oder 2,5-Thiophendicarbaldehyd umgesetzt.

Um die Eigenschaften der unterschiedlichen Polymeren mit alkoxylierten Phenyleneinheiten miteinander vergleichen zu können, wurden einheitliche Reaktionsbedingungen gewählt:

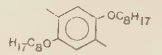
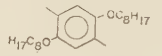
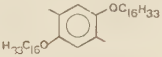
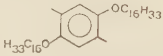
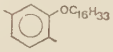
Einwaage der Komponenten im exakten Molverhältnis 1:1; Einsatz der zuvor gut getrockneten Base K-tert-Butanolat in fester Form; 12-stündiges Kochen der benzolischen Reaktionslösung bei zusätzlichem Rühren unter N_2-Atmosphäre.

Nach beendeter Reaktion wurde nach Abfiltrieren fester Stoffe das Lösungsmittel abgezogen und das meist als schmieriger Rückstand anfallende Polymere mehrmals mit Äthanol ausgekocht, um tert-Butanol und TPPO zu entfernen. Der Rückstand wurde bei etwa 100°C über P_2O_5 im Ölpumpenvakuum vollständig getrocknet und anschließend in absol. Benzol mit Jod isomerisiert. Um die Polymeren zu fraktionieren, wurden die umgelagerten Produkte in wenig $CHCl_3$ oder Benzol gelöst und die höhermolekularen Anteile entweder mit Aceton oder Methanol ausgefällt und nach längerem Stehen im Kühlschrank über eine G4-Glasfritte abfiltriert. Die löslichen niedermolekularen Anteile wurden verworfen. Das Polymere 27 wurde zunächst mit Methanol gefällt und dieser Rückstand erneut mit Aceton ausgefällt. Die Aceton-unlösliche Fraktion (FR-2) ergab bei der osmometrischen Molgewichtsbestimmung gegenüber der Methanol-löslichen Fraktion ein mehr als doppelt so großes mittleres Molekulargewicht (s. Kap. 3.2).

In der Tabelle 6 sind einige Daten der umgelagerten Poymeren enthalten. Die Polymeren entstehen in Ausbeuten bis zu 78% d. Th.. Die Schmelzpunkte bzw. Erweichungspunkte der umgelagerten Produkte liegen mit Ausnahme der octylsubstituierten Polymeren 16 und 17 unter 110°C. Die Polymeren

sind in Benzol oder $CHCl_3$ gut löslich, mit Ausnahme von 17, das nach dem Umlagern seine Löslichkeit verliert.

Tabelle 6 Charakterisierung der polymeren Vinylene mit 1,4-Dialkoxy- bzw. Alkoxy-p-phenylen-und 2,5-Thienylen- oder p-Phenylen-Einheiten nach der Jodumlagerung

Verbindung	Struktur -R'-	-R-	Schmp °C	Aussehen	Ausbeute % d.Th.
16			ab 245 Erw.	oranger Feststoff	78 1)
17			nicht bis 340	dunkelrote Schuppen	43 2)
20			78-140	oranger Feststoff	69 1)
26			105-7	rotbraune Schuppen	72 2)
27			ab 75 ab 98	dunkelrote Schuppen	40 1) 20 2)

1) Alkohol-unlösliche Fraktion
2) Aceton-unlösliche Fraktion

Aus den Polymerenlösungen lassen sich durch Verdampfen des Lösungsmittels Filme herstellen, die auch nach längerem Trocknen im Vakuum keine Rißbildung aufweisen. Durch Aufschmelzen der Produkte und langsames Abkühlen der Schmelze sind kompakte Filme mit beliebiger Schichtdicke präparativ zugänglich.

Bei der längeren intensiven UV-Lichtbestrahlung eines Filmpräparates des Polymeren 26 verfärbte sich die Substanz nach ca. 8 Stunden von dunkelrot nach gelb. Dabei tritt vermutlich intermolekular eine Dimerisierung der Vinylengruppen zu Cyclobutan-Einheiten auf, die jedoch nicht näher untersucht wurde.

Alle Elementaranalysen der genannten polymeren Vinylene wurden für die idealen Polymerenstrukturen aus der wiederkehrenden Polymereneinheit berechnet. Da hierbei die Endgruppen nicht berücksichtigt wurden, können die Abweichungen der gefundenen Analysenwerte damit zum Teil erklärt

werden. Die in Frage kommenden Aldehyd-Endgruppen können bei allen Polymeren anhand ihrer IR-Schwingungen um 1660 bzw. 1690 cm^{-1} erkannt werden (s. Kap. 3.3.1.). Bei den ^{1}H-NMR-Spektren der Polymeren 26 und 27 ist ein schwaches -CHO-Signal bei $\delta = 9,8$ ppm festzustellen. Die Struktur der Polymeren wird z.T. durch die Elementaranalysen und durch die Ähnlichkeit ihrer IR-Spektren mit denen entsprechender oligomerer Modellverbindungen bestätigt.

3.1.2 Synthesen der oligomeren und polymeren Vinylene mit verschiedenen Heteroaromaten-Einheiten durch KNOEVENAGEL-KONDENSATION

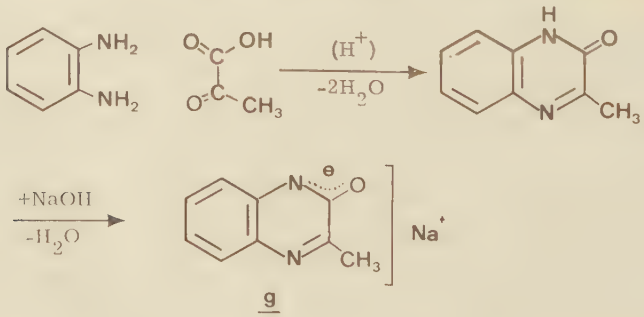
3.1.2.1 Darstellung der verschieden substituierten 3-Methylchinoxalin- und 3,7-Dimethyl-1,4,5,8-tetraazaanthracen-Derivate für die KNOEVENAGEL-KONDENSATION

Für die Synthese der polymeren Vinylene und deren oligomeren Modellverbindungen wurden verschiedene noch nicht beschriebene heteroaromatische Verbindungen mit zum Stickstoffatom α-ständigen aktivierten Methylgruppen benötigt. Derartige Heteroaromaten gehen bekanntlich mit aromatischen Aldehyden leicht Knoevenagel-Kondensationen zu den entsprechenden Vinylenen ein[47-49]. In diesem Abschnitt wird die Darstellung der verschiedenen Stickstoffheterocyclen beschrieben.

3.1.2.1.1. Darstellung substituierter Chinoxalinderivate

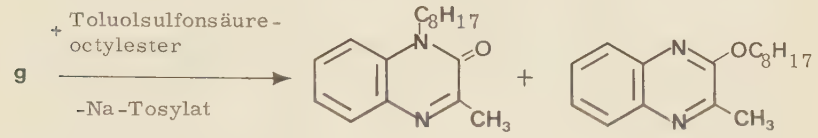
Die bekannte Umsetzung von o-Phenylendiamin mit Brenztraubensäure in essigsaurer wässriger Lösung liefert in guter Ausbeute das 3-Methyl-1,2-dihydro-2-chinoxalon[53], das nach Untersuchungen von G.W.H. Cheeseman[54-55] in Lösung tatsächlich überwiegend als Lactamtautomeres vorkommt. Dies wird durch UV-Messungen bei ähnlichen Chinoxalonderivaten von M. Pailer et al. bestätigt.[56].

In verdünnter Natronlauge löst sich 3-Methyl-1,2-dihydro-2-chinoxalon und kristallisiert nach Zugabe konzentrierter Lauge als Natriumsalz **g** aus.



g

Das Natriumsalz **g** wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Z.Földi[57] mit Toluolsulfonsäureoctylester in DMF umgesetzt, wobei nebeneinander die noch nicht beschriebenen N-oder O-alkylierten Chinoxalinderivate 29 und 30 im ungefähren Verhältnis 1:1 in einer Gesamtausbeute von 55% d.Th. entstanden.



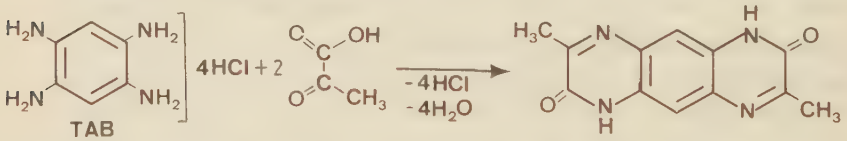
30 29

Die Trennung beider Isomeren gelingt befriedigend durch Trockensäulenchromatographie an Al_2O_3 mit einem Hexan/Äther-Gemisch.
Wie das Ausbeuteverhältnis zeigt, laufen die Konkurrenzreaktionen etwa äquimolar ab. Die Erscheinung der konkurrierenden N-und O-Alkylierung wird nach J.C.E.Simpson[58] grundsätzlich bei heterocyclischen Lactamen beobachtet. Wie G.W.H.Cheeseman für N-und O-Methylchinoxaline zeigen konnte, ist die Art der Alkylierung dabei u.a. vom Alkylierungsmittel selbst und von den Reaktionsbedingungen abhängig. So ergibt Methylsulfat mit 3-Methyl-1,2-dihydro-2-chinoxalon in alkalischem Milieu ausschließlich das N-Methylprodukt, während Diazomethan sowohl N-als auch O-Methylderivat liefert. Zur selektiven O-Alkylierung wird die Verwendung des entsprechenden Silbersalzes empfohlen[59].
Der eindeutige Strukturbeweis der Isomeren 29 und 30 konnte durch die ^{1}H-NMR-Spektren erbracht werden, die in $CDCl_3$ aufgenommen wurden. Im Falle von 29 tritt ein O-C$\underline{H}_2$-Signal bei δ = 4,43 ppm als zu erwartendes Triplett auf, während beim Isomeren 30 eine relative Hochfeldverschiebung des N-C$\underline{H}_2$-Tripletts nach δ = 4,11 ppm beobachtet wird.
In Übereinstimmung dazu stehen die IR-Absorption der Lactam-Carbonylgruppe von 30 bei 1655 cm^{-1} und die verschiedenen Äthergruppenschwingungen von 29 bei 1050, 1230, und 1250 cm^{-1}. Die MS-Spektren zeigen die erwarteten Molpeaks bei m/e 272 und den für die Verbindungen typischen Abbaumechanismus (s.Kap.3.3.4). Die Summenformeln wurden durch richtige Elementaranalysen bestätigt.

3.1.2.1.2 Darstellung substituierter 1,4,5,8-Tetraazaanthracen-Derivate

Setzt man anstelle von o-Phenylendiamin das 1,2,4,5-Tetraaminobenzol-tetrahydrochlorid (TAB) mit zwei Äquivalenten Brenztraubensäure in wässriger Lösung um, so erfolgt unter sonst gleichen Bedingungen die Bildung von 3,7-Dimethyl-1,2,5,6-tetrahydro-1,4,5,8-tetraaza-2,6-anthrachinon* 28, das bereits 1889 von R. Nietzki et al.[63] beschrieben, jedoch dabei nicht eindeutig charakterisiert wurde. Daß die Verbindung zumindest in Lösung überwiegend als Lactamform vorliegt, konnte aufgrund der Ähnlichkeit ihres Elektronenspektrums mit Spektren der entsprechenden N,N'-dialkylierten Derivate gezeigt werden (s. Kap. 3.3.2). Dabei unterscheiden sich die nachfolgend beschriebenen N,O- bzw. O,O'-dialkylierten Derivate in ihrer Elektronenabsorption so deutlich vom N,N'-dialkylierten Derivat, daß die Lactamstruktur von 28 gesichert erscheint. Die Interpretation des IR-Spektrums, wie sie von S. F. Mason[60] bei Chinoxalonen als Strukturbeweis der Lactamform vorgenommen wurde, konnte die Existenz der Lactimform von 28 im festen Zustand nicht eindeutig ausschließen (s. Kap. 3.3.1).

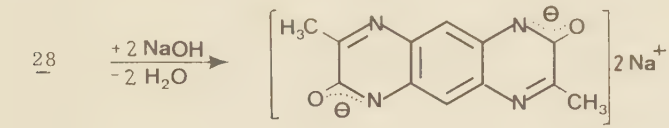
Das von mir eingesetzte TAB wurde nach einer metallfreien, von L. Brandt[61] variierten Darstellungsmethode einer tschechischen Vorschrift[62] gewonnen, um bei den geplanten polymeren Vinylenen die spurenhafte Anwesenheit von Metallionen auszuschließen.



Die formulierte Ringkondensation wurde bei 70-80°C durchgeführt, wobei zu der heißen TAB-Lösung eine wässrige Brenztraubensäure-Lösung gegeben wurde. Nach spontaner Rotfärbung, begann nach wenigen Minuten ein gelbbrauner Niederschlag auszufallen. Nach ca. 4-stündigem Rühren wurde das braune Reaktionsprodukt mit einer äquimolaren Menge verd. NaOH versetzt, um eine möglichst vollständige Fällung zu erreichen. Die zu

* Nach den Chemical Abstracts 1,6-Dihydro-3,8-dimethyl-pyrazino-[2,3-g]-chinoxalin-2,7-dion genannt

90% d.Th. entstandene Verbindung 28 kann in heißer, verdünnter NaOH gelöst werden und kristallisiert nach Zugabe von konzentrierter NaOH in Form gelbbrauner Nadeln als Dinatriumsalz 28a, das nach längerem Trocknen bei ca. 100°C zu einem orangegelben Pulver zerfällt und aufgrund der Elementaranalyse noch Kristallwasser enthält (s.exp.Teil).



28a

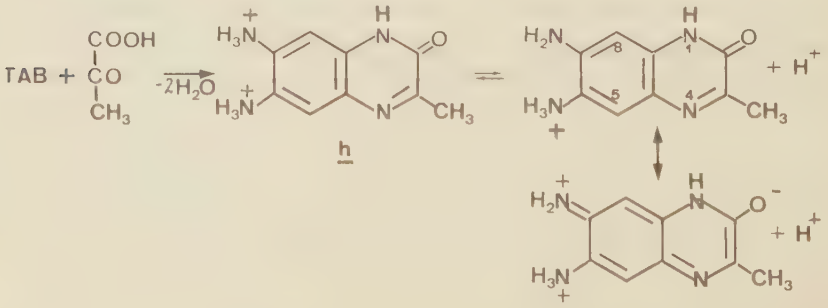
Die gute Löslichkeit von 28 in verd. Natronlauge ließ die Aufnahme eines ^{1}H-NMR-Spektrums und damit eine wichtige Strukturaussage zu. Die in NaOD/D_2O aufgenommene Substanz 28 besitzt zwei scharfe Singuletts bei δ = 7,42 und 2,45 ppm mit den Intensitäten von 2 bzw. 6 Protonen. Dies entspricht zwei chemisch äquivalenten Aromatenprotonen und 6 Methylprotonen, wie man auch für die Struktur der 3,7-Dimethylverbindung 28 erwarten muß. Das in der Arbeit von R. Nietzki[63] angenommene strukturisomere 3,6-Dimethyl-1,2,7,8-tetrahydro-1,4,5,8-tetraaza-2,7-anthrachinon sollte aufgrund der unterschiedlichen Elektronendichten am C-9- und C-10-Atom zwei chemisch nicht äquivalente Aromatenprotonen und damit zwei Aromatenprotonensignale aufweisen (s. Moleküldiagramme S.39). Wie noch gezeigt wird, entsteht diese Spezies jedoch in nur sehr geringer Menge. Die Struktur des 3,7-Dimethylisomeren 28 konnte auch durch Vergleich seines Elektronenspektrums mit denen der anschließend erwähnten chromatographisch einheitlichen homologen N,N'-Dialkylderivate 31-34 belegt werden. Dabei stehen die λ_{max}- und Extinktionswerte in guter Übereinstimmung (s.S. 66). Ein zusätzlicher Strukturbeweis wird durch das Massenspektrum (m/e = 242) und die Elementaranalyse erbracht, die für das getrocknete Produkt einen Kristallwassergehalt von 0,5 mol

Als eine Erklärung der bevorzugten Entstehung des 3,7-Dimethylisomeren 28 soll die folgende Modellvorstellung dienen.

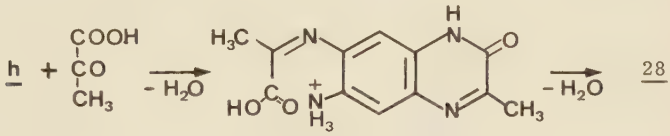
Unter der Annahme eines selektiven Reaktionsverhaltens zweier para-ständiger Aminogruppen des Tetraaminobenzol mit den α-Ketogruppen der Brenztraubensäure wäre die Entstehung der isomeren Struktur von 28 zu erklären. Als erforderliche Reaktionsschritte müssen die Azomethin- und die Säureamid (Lactam)-Bildung angenommen werden. Daß eine Keto-Aminoaddition vor der konkurrierenden Lactambildung stattfindet, wurde bei einer vergleichbaren Umsetzung von o-Phenylendiamin mit "Balbionos Säure" (β.β.γ-Trimethyl-α-ketoglutarsäure) von verschiedenen Autoren[64)] [65)] gefunden, die ein entsprechendes Additionsprodukt isolieren konnten.

Im vorliegenden Fall ist ein ähnlicher Mechanismus sehr wahrscheinlich. Es konnte allerdings kein Additions-bzw. Azomethinzwischenprodukt isoliert werden, da die Reaktion auch bei Verminderung der Reaktionstemperatur auf 0°C sehr rasch abläuft.

Um die Frage zu klären, ob nach erfolgter Keto-Aminoaddition ein Ringschluß oder eine erneute Keto-Aminoaddition miteinander konkurrieren, wurde TAB mit einer äquimolaren Menge Brenztraubensäure (1:1) umgesetzt, wobei neben dem 6,7-Diamino-3-methyl-1,2-dihydro-2-chinoxalon h aufgrund der MS-Analyse nur Spuren von 28 gefunden wurden. Dies läßt vermuten, daß auch beim Einsatz von 2 Äquivalenten Brenztraubensäure zunächst zwei ortho-ständige Aminogruppen zu dem mesomeriefähigen Chinoxalonsystem h kondensieren. Die isolierte Verbindung h ist ausgesprochen sauerstoffempfindlich und ergibt bei erneutem Umsatz mit Brenztraubensäure ein schwer zu reinigendes Folgeprodukt, das aufgrund der MS-Analyse 28 enthält.



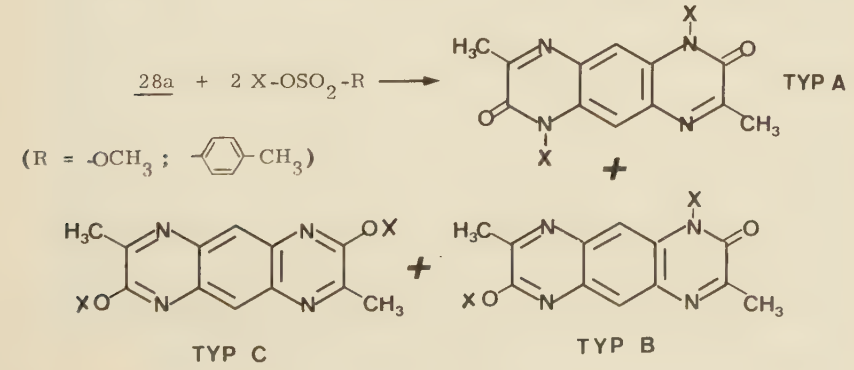
Da die Reaktion im sauren Milieu (pH ≅ 1) abläuft, muß der Azomethinbildung stets ein Prototropiegleichgewicht vorgelagert sein. Im Falle des angenommenen Zwischenprodukts h wird aufgrund einer Resonanzstabilisierung mit der Aminogruppe in 7-Stellung das Prototropiegleichgewicht zugunsten der freien Aminogruppe verschoben sein. Ein entsprechender Resonanzeffekt der Aminogruppe in 6-Stellung ist aufgrund der π-Elektronenstruktur von h nicht möglich, wodurch die Nucleophilie dieser Gruppe beeinträchtigt wird. Der nucleophile Angriff der Aminogruppe (7) auf die α-Ketogruppe der Brenztraubensäure sollte deshalb begünstigt sein, wobei die sterische Anordnung des Tetraazaanthracensystems 28 fixiert wird.



Mit Hilfe der unter 3.1.2.1.1 erwähnten Alkylierungsreaktionen wurden, ausgehend vom Na-Salz 28a, die folgenden Alkylgruppen X in das heterocyclische System eingeführt:

$$X = -CH_3;\ -C_4H_9;\ -C_8H_{17};\ -C_{18}H_{37}$$

Nach den bisherigen Ausführungen können dabei als Hauptkomponenten jeweils drei isomere Alkylierungsprodukte erwartet werden, die im Folgenden als Typen A, B, C bezeichnet werden.



Als Alkylierungsreagenzien wurden Dimethylsulfat oder entsprechende Toluolsulfonsäureester in DMF als Lösungsmittel eingesetzt. Die Methylierung mit Dimethylsulfat ergab in etwa 30% iger Ausbeute das einheitliche N,N'-Dimethylderivat vom Typ A. Demgegenüber führten die Alkylierungen mit den verschiedenen Toluolsulfonsäureestern bei insgesamt höheren Ausbeuten zu dem erwarteten Gemisch der Isomeren A, B, C, das durch eine Trockensäulenchromatographie präparativ getrennt werden konnte. Wie ein Vergleichsansatz ergab, entsteht das entsprechende Isomerengemisch auch bei Verwendung von Octylbromid, wobei eine wesentlich geringere Ausbeute anfällt.

Wie die Dünnschichtchromatogramme der verschiedenen Rohprodukte erkennen lassen, entstehen bei der Alkylierung neben den erwähnten Isomeren in geringem Umfang weitere Reaktionsprodukte, die mit Ausnahme von Verbindung 38a (s.u.) nicht weiter untersucht wurden.

Für die isomeren 1,4,5,8-Tetraazaanthracenderivate sind einige charakteristische Daten in der Tabelle 7 enthalten.

Auffallend ist, daß bei gleicher Alkyllänge die Schmelzpunkte in der Reihenfolge B < C < A zunehmen, was vermutlich auf die steigende Zahl von Carbonylgruppen zurückzuführen ist. Das molare Ausbeuteverhältnis der chromatographierten Fraktionen mit gleichen Alkylsubstituenten ergibt stets den größten Anteil für das N,O-Dialkylisomere B. Die Isomeren A und C entstehen in geringerer Ausbeute zu etwa gleichen molaren Mengen.

Das Molverhältnis der Isomeren mit Octadecylresten aus dem Ansatz von 34 wurde für das nicht gereinigte Rohprodukt bestimmt. Dazu wurden die integrierten Aromatenprotonensignale des ^{1}H-NMR-Spektrums mit den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der drei Isomeren herangezogen. Das so ermittelte Ausbeuteverhältnis von A : B : C = 1 : 4 : 1 stimmt gut mit dem Gewichtsverhältnis der isolierten Einzelfraktionen 34, 37, 40 überein.

Durch fraktionierte Kristallisation ließen sich die erwähnten Strukturisomeren nicht sauber auftrennen. Dagegen erwies sich die chromatographische Trennung an Trockensäulen[66] als äußerst erfolgreich. Als Trägermaterial diente "Al_2O_3-Woelm zur Trockensäulenchromatographie" und als Laufmittel wurde meist ein Gemisch Cyclohexan/Äther im Verhältnis 1:1 oder

1:2 verwandt. Unabhängig vom Alkylrest traten die Isomeren bei der Trennung stets in der Reihenfolge C - B - A mit zunehmendem R_F-Wert auf. Die Farbintensität der Fraktionen nimmt in der gleichen Reihenfolge zu, wobei die Fraktionen vom Typ C nur im UV-Licht sichtbar werden. Nach ausreichender Trennung wurden die Säulensegmente separiert, mit Chloroform extrahiert und die Einzelfraktionen nach Abziehen des Lösungsmittels aus Methanol oder Aceton umkristallisiert. Die Qualität der Trennung war stark von der Güte der Säulenpackung abhängig, sodaß Einzelfraktionen mitunter einer zusätzlichen Trennung unterworfen wurden.

Tabelle 7 Charakterisierung der isomeren 1,4,5,8-Tetraazaanthracen-Derivate

Verbindung	Struktur Typ	X	Ausbeute % d.Th.	Aussehen	Schmp °C
28	A	H	90	gelbbraunes Pulver	ab 350 Zers.
31	A	CH_3	34	sattgelbe Nadeln	ab 300 subl.
32	A	C_4H_9	13	sattgelbe Nadeln	203-5 subl.
38	B		48	gelbe Nadeln	119-20
35	C		15	gelbliche Blättchen	148
33	A	C_8H_{17}	15	sattgelbe Nadeln	156-8
39	B		38	gelbliches Pulver	82-83
36	C		17	gelbliches Pulver	119-20
34	A	$C_{18}H_{37}$	11	gelbes Pulver	126
40	B		40	gelbliches Pulver	89-93
37	C		11	gelbliches Pulver	115-16

Die gute Löslichkeit der alkylierten 1,4,5,8-Tetraazaanthracenderivate in unpolaren Lösungsmitteln erlaubte die schon erwähnte Strukturaufklärung der verschiedenen Isomeren durch die ^{1}H-NMR-Spektroskopie. Signifikant sind dabei die Aromatenprotonen in 9-und 10-Stellung, die N-CH_2-, O-CH_2- und die Methylgruppen in 3,7-Stellung. Die entsprechenden chemischen Verschiebungen sind der Tabelle 8 zu entnehmen.

Die Isomerentypen A und C zeigen die zu erwartenden Aromatensinguletts mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung bei δ = 7,7 ppm (A) bzw. 8,3 ppm (B). Bei dem nicht alkylierten Isomeren vom Typ A tritt eine relative Hochfeldverschiebung nach δ = 7,4 ppm auf. Die scharfen Methylprotonensinguletts für A und B werden bei δ = 2,64 bzw. 2,66 ppm beobachtet.

Tabelle 8 Einige Chemische Verschiebungen der 1,4,5,8-Tetraazaanthracen-Derivate in ppm ($CHCl_3$)

Verbindung	Typ	δCH-arom.	δCH_3	δO-CH_2	δN-CH_2
28 [1]	A	7,42 s	2,45 s	——	——
31	A	7,70 s	2,64 s	——	3,74 s
32	A	7,70 s	2,64 s	——	4,30 t
33	A	7,69 s	2,64 s	——	4,26 t
34	A	7,70 s	2,64 s	——	4,26 t
38	B	7,70 s 8,16 s	2,62 s 2,66 s	4,52 t	4,28 t
39	B	7,71 s 8,18 s	2,61 s 2,65 s	4,52 t	4,28 t
40	B	7,70 s 8,15 s	2,62 s 2,65 s	4,50 t	4,29 t
35	C	8,30 s	2,65 s	4,53 t	——
36	C	8,28 s	2,66 s	4,52 t	——
37	C	8,30 s	2,66 s	4,53 t	——

1) in D_2O/NaOD

Je nach Alkylsubstitution werden Triplettsignale der O-C$\underline{H}_2$-Gruppe (C) bei δ = 4,53 ppm oder der N-C$\underline{H}_2$-Gruppe (A) bei 4,26 ppm beobachtet. Bei dem Isomerentyp B treten 2 scharfe Aromatenprotonensinguletts bei δ= 7,70 ppm und 8,16 ppm und zusätzlich getrennte Methylprotonensignale bei δ = 2,62 und 2,65 ppm auf. Daneben kann wie erwartet das Triplett der O-C$\underline{H}_2$-Protonen bei δ = 4,52 ppm und das Triplett der N-C$\underline{H}_2$-Protonen bei 4,28 ppm beobachtet werden.

Ein weiterer Strukturbeweis der isomeren Verbindungen ergibt sich aus den charakteristischen IR-Schwingungsfrequenzen (s.S 49),den MS-Daten (S. 76), den Elektronenspektren (S. 65) und den Elementaranalysen.

Aus dem Reaktionsansatz zur Darstellung der butylierten Isomeren 32, 35 und 38 gelang es, bei der chromatographischen Trennung eine geringe Menge (~1% d.Th.) einer Fraktion zu isolieren, die aufgrund ihres ^{1}H-NMR-Spektrums N,O-butyliert ist (δ=4,55 , OC$\underline{H}_2$; δ=4,32 ppm, NC$\underline{H}_2$) und offensichtlich das 3,6-Dimethylisomere 38a zum 3,7-Dimethylisomeren 38 darstellt. Als charakteristischer Unterschied zu 38 wurde gefunden, daß im ^{1}H-NMR-Spektrum von 38a die nicht äquivalenten Aromatenprotonen in 9- und 10-Stellung (δ = 7,54 und 8,33 ppm) eine relativ höhere Differenz ihrer chemischen Verschiebungen (0,79 ppm) gegenüber 0,42 ppm bei Verbindung 38 aufweisen. Außerdem ist die längstwellige Elektronenabsorption von 38a gegenüber 38 um 18 nm hypsochrom verschoben. Beide Effekte haben ihre Ursache in einem unterschiedlichen π-Elektronensystem, sodaß bei Kenntnis der jeweiligen π-Elektronenverteilung eine Strukturzuordnung erleichtert wäre. Wie man aus Untersuchungen aromatischer Verbindungen weiß, ist die chemische Verschiebung von Aromatenprotonen ihrer Abschirmung und damit der Elektronendichte benachbarter π-Zentren proportional: ($\delta \cong 10,7\ \Delta q$ ppm)[67]. Somit erschien es sinnvoll, die π-Ladungsordnungen q für die Strukturisomeren 38 und 38a mithilfe der HMO-Methode zu berechnen. In den Moleküldiagrammen (Abb. 1) sind die π-Bindungsordnungen p_{ij} und die Ladungsordnungen q_i enthalten, die auch für die Isomeren vom Typ A und C berechnet wurden. Aus dem Term-Schema der HMO-Eigenwert Koeffizienten x_j wurde die Energiedifferenz des obersten besetzten zum untersten unbesetzten π-Orbital Δx_j bestimmt und mit den gemessenen langwelligen optischen Elektronenübergängen (λ_{max}) verglichen.

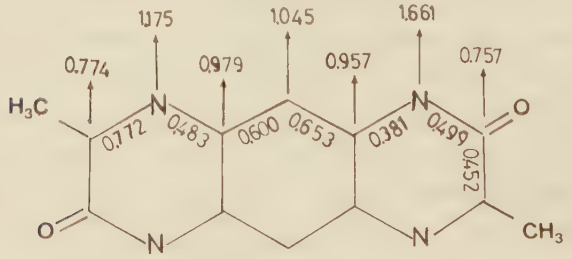
Die HMO-Berechnungen wurden über ein EDV-Programm mit den folgenden Molekülparametern[68] durchgeführt:

Pyridin :	$h_N = 0,5$	$k_{C-N} = 1,0$
Ketogruppe	$h_O = 1,0$	$k_{C-O} = 1,0$
Alkoxygruppe	$h_{O-R} = 1,7$	
Alkylaminogruppe	$h_{N-R} = 1,2$	
Alkylgruppe	$h_\mu = -0,3$ (induktives Modell)	

Wie den Moleküldiagrammen zu entnehmen ist, ergibt sich bei dem 3,7-Dimethylisomeren 38 für die π-Ladungsordnungen in 9-und 10-Stellung eine geringere Differenz ($\Delta q = 0,047$) gegenüber dem 3,6-Dimethylisomeren 38a ($\Delta q = 0,053$). Dies steht im Einklang mit den gemessenen Differenzen der chemischen Verschiebungen der Aromatenprotonen in 9-und 10-Stellung (0,42 ppm bzw. 0,79 ppm). Dies zeigt, daß für die vorgeschlagenen Isomerenstrukturen von 38 und 38a die Proportionalität zwischen chemischer Verschiebung der Aromatenprotonen δ und der π-Ladungsordnung q ihrer benachbarten π-Zentren qualitativ erfüllt ist.

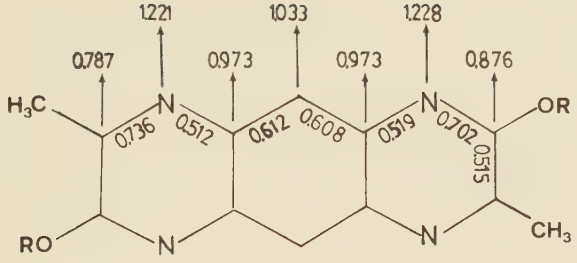
Mit diesem Ergebnis steht auch in Übereinstimmung, daß beim Vergleich der berechneten und gemessenen π-Elektronenanregungsenergien dem kleineren Wert von $\Delta x_j = -0,8796$ (38) gegenüber $\Delta x_j = -0,8858$ (38a) eine langwellige Verschiebung des λ_{max}-Wertes um 19 nm entspricht. Insgesamt ergibt sich damit eine Bestätigung der Isomerenstrukturen für die Verbindungen 38 und 38a. Die nachfolgend aufgeführten Moleküldiagramme gelten für die entsprechenden Isomerentypen, unabhängig von der Länge der Alkylsubstituenten.

Abb. 1 Moleküldiagramme der strukturisomeren alkylierten 1,4,5,8-Tetraazaanthracenderivate



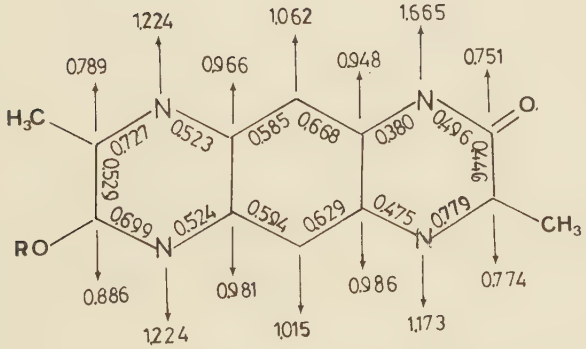
Typ A

$\Delta x_j = -0,8131$



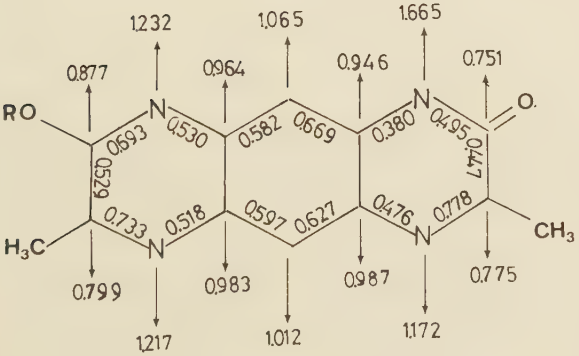
Typ C

$\Delta x_j = -0,8476$



Typ B (38)

$\Delta x_j = -0,8796$



38a

$\Delta x_j = -0,8858$

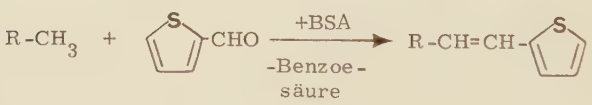
3.1.2.2 KNOEVENAGEL-KONDENSATIONEN

3.1.2.2.1 Darstellung oligomerer Vinylene aus 3-Methylchinoxalin- bzw. 3,7-Dimethyl-1,4,5,8-tetraazaanthracen-Derivaten und 2-Thiophencarbaldehyd bzw. 2,5-Thiophendicarbaldehyd

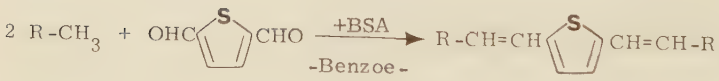
Die bereits erwähnte Kondensationsbereitschaft aromatischer Aldehyde mit Stickstoffheterocyclen, die aktivierte Methylgruppen besitzen, wurde an Modellreaktionen mit den zuvor beschriebenen Stickstoffheterocyclen untersucht. Dazu wurden die Dimethylverbindungen mit 2-Thiophenaldehyd und die Monomethylverbindungen mit 2,5-Thiophendicarbaldehyd umgesetzt. Bei diesen und den nachfolgenden Polykondensationen erwies sich überschüssiges Benzoesäureanhydrid (BSA) als hervorragendes Kondensationsmittel. So zeigt es gute Lösungseigenschaften für die entstehenden oligomeren Vinylene und kann ohne weiteres bis auf 200°C erhitzt werden, wodurch eine trans-Vinylenbildung begünstigt wird [69].

Die zum Vergleich durchgeführten Probeansätze der oligomeren Vinylenbildung in Alkohol oder Dioxan mit K-Methanolat oder Piperidin als Kondensationsmittel erwiesen sich gegenüber der "Benzoesäureanhydrid-Methode" aufgrund zu geringer Ausbeuten als unterlegen.

Die durchgeführten Kondensationen verlaufen gemäß den Gleichungen:

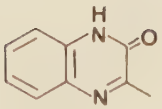


	R
41	F
43	E
46	D

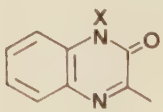


	R
42	F
45	E
47	D

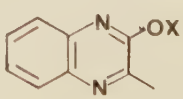
R:



D

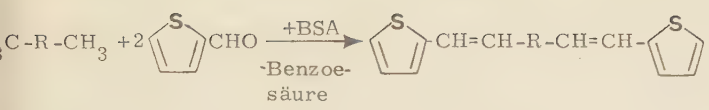


E

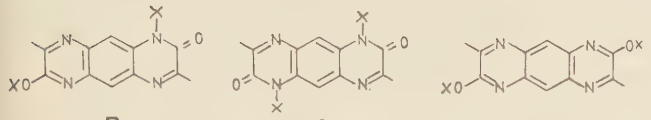


F

X = $-C_8H_{17}$



	R, X
48	C, C_8H_{17}
49	A, H
50	A, CH_3
51	A, C_8H_{17}
52	B, C_8H_{17}



Bei den Ansätzen wurde die Aldehydkomponente meist im Überschuß eingesetzt. Die Reaktionen wurden in einem abgeschmolzenen evakuierten Bombenrohr durchgeführt, wobei die Reaktionstemperatur unterschiedlich zwischen 130-190°C gewählt wurde und die Dauer einheitlich bei ca. 30 Stunden lag. Anschließend wurden die farbigen Kondensationsprodukte längere Zeit mit Aceton gerührt, um das im Überschuß eingesetzte BSA und entstandene Benzoesäure zu entfernen. Die Reinigung der oligomeren Vinylene erfolgte meist durch Umkristallisieren aus Alkohol oder wie bei den Verbindungen 42, 44, 48, 52 durch zusätzliche Säulenchromatographie.

Die Verbindung 46 löst sich aufgrund ihrer Lactamstruktur in verdünnter NaOH und liefert beim Zusatz von konzentrierter NaOH ein gut kristallisierendes Na-Salz 46a.

Wie die nachfolgende Tabelle 9 zeigt, entstehen die oligomeren Vinylene mit Ausbeuten bis zu 82% d.Th.. Dabei fällt auf, daß die höchsten Ausbeuten bei den hohen Reaktionstemperaturen um 180°C beobachtet werden, was im Hinblick auf die Polykondensationen entsprechende Berücksichtigung fand. Mit Ausnahme der Verbindungen bei denen X = H oder CH_3 ist, sind die Vinylene in apolaren Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, $CHCl_3$ oder CCl_4 gut löslich.

Die Strukturen der aufgeführten Vinylene wurden durch Elementaranalysen, Massenspektren, NMR-und IR-Spektren gesichert. Bei den nicht alkylierten Oligomeren 47 und 49 konnten keine völlig einheitlichen Produkte isoliert werden, was zu abweichenden Elementaranalysenwerten führte. Wie die Massenspektren ergaben, enthalten die mehrmals umkristallisierten oder chromatographierten Produkte noch Reste an Methylausgangsverbindung oder halbumgesetzte Verbindungen. Eine exakte Massenbestimmung ergab

jedoch einen zweifelsfreien Strukturbeweis (s. exp.Teil).

Tabelle 9 Charakterisierung der oligomeren Vinylene mit Stickstoff-heterocyclen-und 2-Thienyl-bzw. 2,5-Thienylen-Einheiten

Verbindung	R	X	Ausbeute % d.Th.	Aussehen	Schmp °C	Reaktions-temp. °C
46	D	H	63	gelbe Kristalle	ab 235 subl.	150
46a	D	Na	85[1)]	sattgelbe Kristalle	ab 220 Zers.	150
43	E	C_8H_{17}	64	gelbbraunes Pulver	56-58	130
41	F	C_8H_{17}	60	gelbe Kristalle	50	130
47	D	H	82	rotes Pulver	nicht bis 340	180
45	E	C_8H_{17}	62	rote Nadeln	115	150
42	F	C_8H_{17}	62	rote Nadeln	120-22	150
49	A	H	74	braunes Pulver	nicht bis 350	190
50	A	CH_3	82	rotbraunes Pulver	nicht bis 350	190
51	A	C_8H_{17}	56	tiefrotes Pulver	239	150
52	B	C_8H_{17}	71	orange Nadeln	165-67	130
48	C	C_8H_{17}	65	ocker Kristalle	196-200	150

1) dargestellt aus 46

Von den oligomeren Modellverbindungen wurde ein wichtiger Aufschluß über die Entstehung reiner trans-Vinylengruppen bei der durchgeführten Schmelzkondensation erwartet. Dabei geben die scharfen Schmelzpunkte bereits einen Hinweis auf die sterische Einheitlichkeit der Vinylengruppen, denn bei einem cis-trans-Isomerengemisch wäre ein größeres Schmelz-

intervall zu erwarten gewesen.

Bei den IR-Spektren zeigen alle oligomeren Vinylene in signifikanter Weise eine mittlere bis starke CH-out of plane-Schwingung bei ca. 960 cm^{-1}, die für trans-Vinylengruppen typisch ist (s. Kap. 3.3.1).

Ein wertvoller Hinweis für das Vorliegen von trans-Vinylengruppen kann aus den ^{1}H-NMR-Spektren aufgrund der charakteristischen Kopplungskonstanten für Vinylenprotonen entnommen werden. Bekanntlich beträgt die Kopplungskonstante für cis-Vinylenprotonen 5-14 Hz und für trans-Vinylenprotonen 12-18 Hz. Die chemische Verschiebung der olefinischen Vinylenprotonen wird abhängig von der Substitution um δ = 5,3 ppm erwartet[70]. Bei den dargestellten oligomeren Vinylenen wird die chemische Verschiebung der Vinylenprotonen bei relativ tiefem Feld (δ > 7ppm), bedingt durch die Aromatenkonjugation, beobachtet. Außerhalb des charakteristischen Absorptionsbereichs der vorhandenen Aromatenprotonen zwischen δ=7-8 ppm tritt bei allen Modellverbindungen ein signifikantes Dublett bei ca. 8,2 ppm mit der für trans-Vinylenprotonen typischen Kopplungskonstanten von $J_{HC=CH}$=16 Hz auf, das von einem Vinylenproton erzeugt wird. Das zweite Vinylenproton liegt im Aromatenprotonenbereich und kann nicht immer eindeutig zugeordnet werden. Eine ausführliche Interpretation der NMR-Befunde wird in Kap. 3.3.3 gegeben.

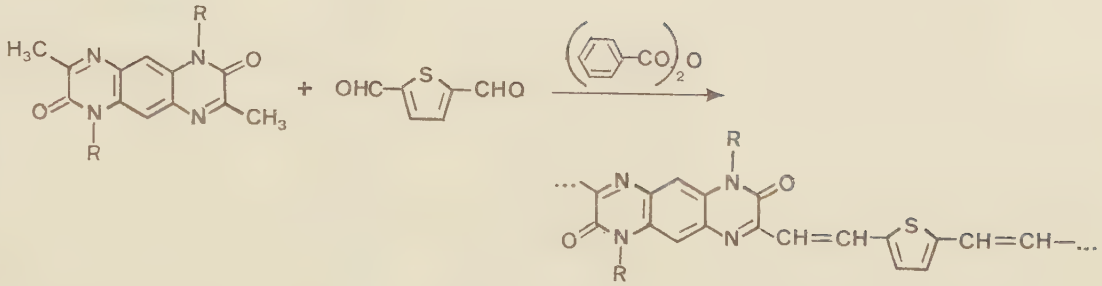
3.1.2.2.2 Darstellung polymerer Vinylene mit verschieden substituierten 1,4,5,8-Tetraaza-3,7-anthrylen-und 2,5-Thienylen-Einheiten*

Die Knoevenagel-Kondensationen der unter 3.1.2.1.2 beschriebenen bifunktionellen Dimethylstickstoffheterocyclen mit 2,5-Thiophendicarbaldehyd und Benzoesäureanhydrid (BSA) laufen nach der folgenden Reaktionsgleichung ab, wobei die aufgeführten strukturisomeren Polymerentypen in analoger Weise entstehen:

---

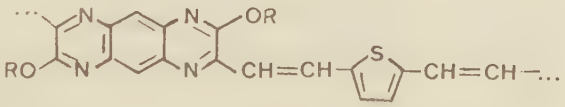
*Die hier beschriebenen Ergebnisse wurden auszugsweise auf dem XXIII International Symposium On Macromolecules in Madrid[71] vorgetragen

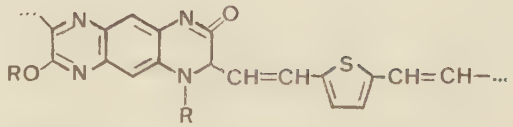
Synthese der Polyvinylene durch KNOEVENAGEL-Kondensation



R: -H ; $-CH_3$; $-C_4H_9$; $-C_8H_{17}$; $-C_{18}H_{37}$

analog entstehen :





Um vergleichbare Polymere zu erhalten, wurden die Reaktionsbedingungen und das anschließende Aufarbeitungsverfahren einheitlich durchgeführt. Um einen möglichst hohen Polymerisationsgrad zu gewährleisten, wurden die Ausgangsverbindungen im exakten Molverhältnis 1:1 eingesetzt. Das gleichzeitig als Lösungsmittel fungierende Kondensationsmittel BSA wurde in ca. 25-fachem molaren Überschuß benutzt. Die Kondensationen wurden in einem abgeschmolzenen Bombenrohr durchgeführt, um ein Wegsublimieren des Dialdehyds und des BSA zu verhindern. Dabei wurde zuvor auf ca. 0,1 Torr evakuiert, um Nebenreaktionen mit Luftsauerstoff weitgehend auszuschließen. Die Reaktionen wurden bei 160-180 ^{0}C mit einer Dauer von ca. 48 Stunden durchgeführt.

Anschließend wurde der erkaltete Schmelzkuchen in heißem Aceton aufgenommen und der Rückstand hintereinander mit Äthanol und Chloroform in einer Soxhlet-Apparatur erschöpfend extrahiert. Beim Polymeren 56 wurde das Rohprodukt zunächst mit Aceton und 5%-iger wässriger $NaHCO_3$-Lösung behandelt, bevor hintereinander mit Äthanol und DMF erschöpfend extrahiert wurde.

Die in Aceton bzw. Äthanol löslichen gelb-rot gefärbten niedermolekularen Kondensationsprodukte wurden bei allen Polymeren verworfen. Die höhermolekularen in $CHCl_3$-löslichen Fraktionen zeichnen sich durch eine tiefrote bis violette Farbe aus. Der Gewichtsanteil dieser Fraktionen nimmt bei den Polymeren gleichen Isomerentyps mit wachsender Länge der Alkylseitenkette deutlich zu. Bei den Polymeren mit den Isomereneinheiten vom Typ C wurden keine nennenswerten Mengen $CHCl_3$-löslicher Fraktionen erhalten. Der größte Anteil $CHCl_3$-löslicher Fraktion wurde beim Polymeren 60 mit der Isomereneinheit vom Typ A mit Octadecyl-Seitenketten beobachtet (s. Tabelle 10). Diese Polymerenfraktion ergab bei einer osmometrischen Molekulargewichtsbestimmung (s. Kap. 3.2) ein mittleres Molgewicht von 7680, was einem mittleren Polymerisationsgrad von 9 entspricht. Die $CHCl_3$-unlöslichen Fraktionen konnten in den gebräuchlichen polaren und unpolaren Solventien nicht gelöst werden. Im Falle von Octyl-bzw. Octadecyl-Substitution zeigen diese Fraktionen einen charakteristischen kupfer-bis goldfarbenen Metallglanz und besitzen eine Duktilität, die an Alkalimetalle erinnert. Durch die letztere Eigenschaft sind diese Polymeren

plastisch verformbar, was an eine leichte technische Verarbeitungsmöglichkeit denken läßt. Einige charakteristische Daten der dargestellten polymeren Vinylene sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle 10 Charakterisierung der polymeren Vinylene mit substituierten 1,4,5,8-Tetraaza-3,7-anthrylen-und 2,5-Thienylen-Einheiten

Polymeres	R	X	Ausbeute % d.Th.	Aussehen	Schmp. °C
56	A	H	65	schwarzes Pulver	nicht bis 350
57	A	CH_3	89	schwarzes Pulver	nicht bis 350
58	A	C_4H_9	90	schwarzer Feststoff	nicht bis 350
59	A	C_8H_{17}	70	schwarzer Feststoff	nicht bis 350
			21+	violetter Feststoff	ab 200 Erw.
60	A	$C_{18}H_{37}$	35	schwarzer duktiler	nicht bis 350
			35+	Feststoff	ab 350 Erw.
61	B	C_4H_9	87	schwarzer Feststoff	nicht bis 350
62	B	C_8H_{17}	88	schwarzer duktiler	nicht bis 350
			10+	tiefgrüner Feststoff	ab 350 Erw.
63	B	$C_{18}H_{37}$	70	schwarzer duktiler	nicht bis 350
			18+	Feststoff	ab 260 Erw.
53	C	C_4H_9	90	schwarzes Pulver	nicht bis 350
54	C	C_8H_{17}	88	schwarzes Pulver	nicht bis 350
55	C	$C_{18}H_{37}$	77	grün-schwarzer Feststoff	nicht bis 350

+ $CHCl_3$-lösliche Fraktion

3.2 Die osmometrische Molmassenbestimmung einiger löslicher polymerer Vinylene

Die meist gute Löslichkeit der polymeren Vinylene mit alkoxylierten bzw. dialkoxylierten p-Phenyleneinheiten in Benzol bzw. $CHCl_3$ erlaubte es, eine osmometrische Molgewichtsbestimmung durchzuführen.

In der Gruppe der polymeren Vinylene mit substituierten 1,4,5,8-Tetraaza-3,7-anthryleneinheiten wurde die erforderliche Löslichkeit nur von der $CHCl_3$-löslichen Fraktion des Polymeren 60 mit den N-Heterocyclen-einheiten vom Typ A erreicht.

Die Messungen erfolgten mit einem "Mecrolab-Dampfdruckosmometer 302" bei 37°C. Die jeweiligen Lösungsmittel sind bei den Meßdaten in der Tabelle 11 angegeben. Die mittleren Molgewichte wurden aus 2 bis 3 Messungen unterschiedlich konzentrierter Lösungen bestimmt. Dabei betrug die Abweichung der Meßwerte zwischen 3-4%.

Aus den mittleren Molgewichten wurde ein mittlerer Polymerisationsgrad berechnet, der mit dem langwelligen λ_{max}-Wert der Elektronenspektren des jeweiligen Polymeren in Beziehung gesetzt wurde. Im Falle des Polymeren 60 muß der $CHCl_3$-unlöslichen Fraktion FR-2 infolge ihrer längerwelligen Elektronenabsorption gegenüber der $CHCl_3$-löslichen Fraktion FR-1 ein Polymerisationsgrad $\bar{n} > 9$ zukommen.

Die $\bar{n}$-Werte der gemessenen polymeren Vinylene liegen zwischen 7-15 (s. Tabelle 11). Eine Ausnahme bildet das Polymere 20 mit 2,5-Dihexadecoxy-p-phenylen-vinylen-p-phenylen-vinylen-Einheiten, bei dem ein mittlerer Polymerisationsgrad von nur 3 gefunden wurde. Der erheblich höhere Polymerisationsgrad des dioctoxylierten Homologen 16 beruht vermutlich auf dem unterschiedlichen Aufarbeitungsverfahren der beiden Polymeren (s. exp. Teil). Die unterschiedlichen Elektronenabsorptionen weichen dabei um 10 nm ab. Das thiophenhaltige Polymere 26 mit 2,5-Dihexadecoxy-p-phenylen-vinylen-2,5-thienylen-vinylen-Einheiten hat einen mittleren Polymerisationsgrad $\bar{n} = 7$. Das Polymere 27 mit 2-Hexadecoxy-p-phenylen-vinylen-2,5-thienylen-vinylen-Einheiten wurde in zwei verschiedenen Fraktionen isoliert. Dazu wurde das umgelagerte Produkt zunächst aus $CHCl_3$ mit Methanol ausgefällt (27 FR-1) und diese Fraktion anschließend erneut aus $CHCl_3$ mit Aceton ausgefällt (27 FR-2). Die acetonunlösliche

Fraktion besitzt einen ca. 2,5 mal höheren Polymerisationsgrad als die in Methanol unlösliche Fraktion. Die Elektronenabsorption ist dabei um 8 nm bathochrom verschoben.

Tabelle 11 Mittlere Molgewichte und Polymerisationsgrade einiger polymerer Vinylene

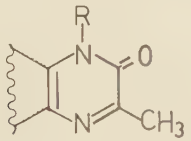
Polymeres	Lösungsmittel bei der Messung	mittleres Molgewicht $\overline{M}$	mittlerer Polymerisationsgrad $\overline{n}$	$\lambda_{max}^{CHCl_3}$ nm
60 FR-1	$CHCl_3$	7680	9	583
60 FR-2			>9	605
16	$CHCl_3$	6970	15	465
20	$CHCl_3$	2380	3	455
26	$CHCl_3$	4800	7	515
27 FR-1	Benzol	3020	7	480
27 FR-2	Benzol	6880	15	488

3.3 Spektroskopische Eigenschaften der dargestellten Verbindungen

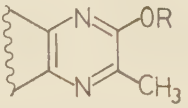
3.3.1 Infrarotspektren

3.3.1.1 Die Infrarotspektren der Stickstoffheterocyclen und daraus synthetisierter Vinylene

Die unter 3.1.2.1 beschriebenen N-heterocyclischen Tetraazaanthracen- und Chinoxalin-Derivate enthalten als gemeinsames Strukturmerkmal anellierte Pyrazin-und/oder Dihydropyrazinon-Systeme. Die N-oder O-alkylierten Verbindungen leiten sich entweder von der Lactamform a oder der Lactimform b ab, was jeweils zu unterschiedlichen IR-Absorptionen Veranlassung gibt. Dabei werden die verschiedenen C-O-R Ätherbanden oder die für Lactame typische ω-Carbonylschwingung erwartet.
Als typisches Strukturmerkmal der oligomeren Vinylene dienen darüberhinaus die CH-rocking-und CH-wagging-Schwingungen der Vinylengruppen und die CH-out of plane-Schwingungen der vorhandenen Thiophenkerne.
Bei den polymeren Vinylenen können zusätzlich die CHO-Carbonylschwingungen möglicher Aldehydendgruppen auftreten.



Lactamform a



Lactimform b

R: Alkyl

3.3.1.1.1 Die Lactam-Carbonylschwingungen

Die Lactam-Carbonylbande von Sechsringsystemen wird im Bereich von 1670 cm^{-1} erwartet [72-73]. Bei der nicht alkylierten Verbindung 28 (R = H) kann die breite ω-CO Bande zwischen 1650-1670 cm^{-1} als Hinweis für das Vorliegen einer Lactamstruktur gewertet werden. Daneben wird eine breite wenig detailierte Bande zwischen 3100-3250 cm^{-1} beobachtet, die unter Vorbehalt assoziierten NH-Schwingungen der Lactamgruppierung zugeordnet werden kann. Die am Stickstoff alkylierten Lactame und ihre Vinylenderivate zeigen die ω-CO-Bandeteilweise als scharfes Signal bei ca. 1650 cm^{-1}.

(s. Tabelle 12 und 13).

3.3.1.1.2 Die Schwingungen der Äthergruppe

Die asymmetrische C-O-Valenzschwingung von Äthern wird bekanntlich als starke Bande zwischen 1200 und 1275 cm^{-1} erwartet[74].
N.B. Colthup[75-76] erwähnt eine mittelstarke Bande zwischen 1000-1060 cm^{-1}, die einer symmetrischen C-O-Valenzschwingung entspricht. Da die dargestellten Stickstoffheterocyclen infolge von ring-breathing um 1040 cm^{-1} ohnehin mittelstark absorbieren, ist dieser Bereich nicht signifikant. Auch die sonst typischen Deformationsschwingungen um 1460 cm^{-1} sind bei den N-Heterocyclen durch ring-stretching überlagert.
Bei allen alkoxylierten Heterocyclen lassen sich die asymmetrischen C-O-Valenzschwingungen sicher erkennen. Dabei treten beim Vergleich mit den nichtalkoxylierten Verbindungen zwischen 1230-1300 cm^{-1} bis zu drei Banden mittlerer bis starker Intensität auf (Tabelle 12).
Die an Sauerstoff gebundenen Alkylgruppen besitzen mehrere Schwingungsmöglichkeiten, die sich allerdings nicht von denen entsprechender N-Alkylderivate unterscheiden lassen. So liegen die symmetrischen und asymmetrischen CH-Valenzschwingungen stets zwischen 2850 und 2960 cm^{-1}.
Die Methyl-bzw. Methylen-CH-Deformationsschwingungen werden zwischen 1430-1470 cm^{-1} erwartet, sind aber auch hier wiederum nicht signifikant.
Alle untersuchten Verbindungen mit O-bzw. N-Alkylgruppen zeigen ausnahmslos eine mittelstarke Bande bei 2850 oder 2860 cm^{-1} und eine starke Bande bei 2950 cm^{-1} mit einer typischen Schulter bei 2950 cm^{-1}.
Da bei den O-alkylierten Verbindungen die erwähnte Lactamcarbonylbande fehlt, können Lactam-und Lactim-Strukturen bequem unterschieden werden.

3.3.1.1.3 Die Gerüst-und CH-out of plane-Schwingungen

Heteroaromatische, anellierte Ringsysteme weisen im Bereich der Gerüstschwingungen eine charakteristische Komplexität auf. Im Falle der synthetisierten bicyclischen und tricyclischen Heterosysteme treten im Bereich zwischen 1300-1650 mehrere typische Banden auf, die oftmals wichtige Schwingungen der Substituentengruppen überlagern[77-78].
Die im "fingerprint-Bereich" (600-1300 cm^{-1}) auftretenden in plane bzw.

out of plane -Schwingungen sind gleichsam typisch für das jeweilige heterocyclische Ringsystem.

Die Zuordnung von Absorptionsfrequenzen der erwähnten Gerüstschwingungen bei den synthetisierten oligomeren und polymeren Vinylenen wird durch den Bandenreichtum der Heterocycleneinheiten vielfach erschwert. Deshalb wurden die Gerüstschwingungen einiger ausgewählter N-heterocyclischer Monomerenbausteine in Tabelle 12 aufgeführt, ohne daß bei den davon abgeleiteten Vinylenen noch einmal auf diese Schwingungen eingegangen wird (Tabelle 13).

Bei den oligomeren und polymeren Vinylenen mit mono-oder disubstituierten Thiophenkernen kann eine eindeutige Zuordnung der charakteristischen CH-out of plane-Schwingungen bei 860 bzw. 800 cm^{-1} getroffen werden.

3.3.1.1.4 Die Schwingungen der Vinylengruppe

Eine trans-Vinylen-Gruppierung kann bekanntlich anhand ihrer CH-wagging- bzw. CH-rocking-Schwingung bei 960 bzw. 1270 cm^{-1} gut erkannt werden.

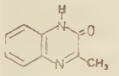
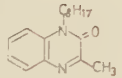
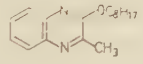
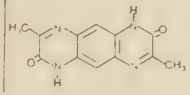
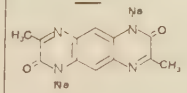
Da der zweite Bereich bei einigen Vinylenen infolge von Ätherschwingungen überlagert sein kann, wurde nur die Absorption um 960 cm^{-1} zur Interpretation benutzt. Die bei 3000-3060 cm^{-1} zu erwartenden CH-Valenzschwingungen der Vinylengruppe eignen sich wegen der dort ebenfalls auftretenden CH-Aromatenvalenzschwingungen und der sehr geringen Intensität auch nicht zur Interpretation der Vinylengruppenisomerie.

Wie die Tabelle 13 zeigt, besitzen alle nach der Schmelzkondensation dargestellten Vinylene um 960 cm^{-1} eine deutliche Bande und können unter Berücksichtigung der NMR-Daten als trans-Isomere angesehen werden.

In aromatisch konjugierten Systemen wird die C=C-Valenzschwingung der Vinylenbrücke um 1600 cm^{-1} erwartet [73].

Diese Schwingungen werden bei den dargestellten Vinylenen zwischen 1600-1625 cm^{-1} mit meist starker Intensität beobachtet (Tabelle 13).

Tabelle 12 TypischeIR-Frequenzen (cm^{-1})der Stickstoffheterocyclen

Verbindung	CH-Valenz arom.	CH-Valenz CH_3; CH_2	ring stretching	ring breathing	CH-out of plane	Äthergruppe ν as ν s (C-O)	Lactam-gruppe $\omega_{C=O}$
	unsicher	2820 m 2890 m 2980 m	1350 m 1480 m 1375 m 1540 w 1420 m 1570 s 1430/S 1610 s	900 breit 950 w 1010/25 m	730 m 750 s	——	1660 s
 30	3040/80 w	2860 m 2920 s 2950/S	1360 w 1490 m 1380 m 1550 w 1430 m 1570 m 1470 s 1605 s	940 w 995 w 1030 w	735 m 755 s	——	1655 s
 29	3060 w	2860 s 2920 s 2950/S	1330 s 1465 m 1360 m 1500 w 1380 m 1590 s 1425 s 1610 m	955 w 980 m 1010 m	720 m 760 s	{1230 s {1250 m 1050 w	——
 28	3020 m	2820 m 2920 m 2950/S	1375 m 1530 m 1405 m 1580 s 1490 m 1630 s	1010 m	690 m 770 m 840 m 885 s	——	1650/70 s
 28a	unsicher	2860- 2980 breit	1310 m 1480 s 1350 s 1510 s 1370 m 1580 s 1430 s	1015 m	715 m 790 m 850 m 880 m		1665 m

s = starke; m = mittelstarke; w = schwache Intensität; S = Schulter

Tabelle 12 (Fortsetzung)

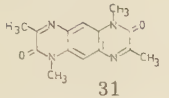
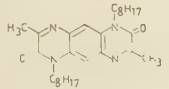
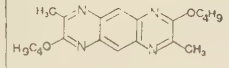
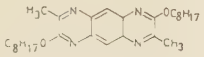
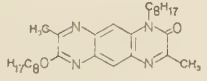
Verbindung	CH-Valenz arom.	CH-Valenz CH_3; CH_2	ring stretching	ring breathing	CH-out of plane	Äthergruppe γ as γ s (C-O)	Lactam-gruppe ω C=O
 31	3030 w 3070 m	2920 w 2960 w 3000 m	1360 m 1480 s 1380 m 1505 m 1415 m 1535 w 1440 s 1600 s	930 m 985 m 1045 w	700 m 770 s 825 m 890 s	——	1635- 1660 s
 33	3050 w	2860 m 2920 s 2950/S	1360 m 1470 s 1380 m 1500 m 1430 m 1540 w 1450 m 1600 s	930 w 980 m 1030 w	700 m 775 m 875 s	——	1650- 1660 s
 35	3000 w	2870 m 2930 m 2960/S	1360 m 1475 m 1375/S 1535 w 1430 s 1595 s 1465 m 1605 s	910 m 985 s 1020 m	700 m 730/50 m 840 s 890 s	1255 m 1265 s 1035 s	——
 36	unsicher	2850 m 2920 s 2950/S	1350 m 1470 m 1380 m 1535 w 1430 s 1605 s	980 m 1025 m	690 m 725 m 840 m 880 m	1260 m 1275 m (1300 s) 1050 w	——
 39	3050 w	2860 s 2920 s 2950/S	1350 s 1465 m 1380 m 1590 m 1430 s 1620 s	930 w 970 m 1020 m	700 m 725 m 775 m 860 m 890 m	1245 m 1270 m 1290 m 1040 w	1665 s

Tabelle 13 Typische IR-Frequenzen oligomerer und polymerer Vinylene mit N-Heterocyclen-und 2,5-Thienylen- bzw. 2-Thienyl-Einheiten in cm^{-1}

Verbindung	Vinylenbrücke γCH-trans	Vinylenbrücke ν(C=C)	O-bzw. N-Alkylgruppe νas (C-O)	O-bzw. N-Alkylgruppe ν(OR) ν(NR)	Lactam-gruppe ωC=O			Sonstige
46	965 m	1615 s	———	———	1660/80 s	855 m	———	
41	965 m	1615 s	1230 m 1280 m (1300 m)	2850 m 2920 s 2950 m	———	860 m		
42	965 s	1615 s	1220 s 1265 m	2860 m 2930 s 2950 m	———	———	805 m 820 w	
43	970 m	1600/15 s	———	2860 m 2920 s 2950/S	1650/60 s	860 m	———	
44	980 m	1625 m	———	2860 m 2930 s 2950/S	1650/60 s			705 Phenyl
45	970 m	1610 s	———	2850 m 2920 s 2950 m	1650/60 s	———	810 w	
47	960 s	1610 s	———	———	1660/80 s	———	800 m	

s = starke; m = mittelstarke; w = schwache Intensität

(P) = Polymer

Tabelle 13 (Fortsetzung)

Verbindung oder Polymeres	Vinylenbrücke δCH-trans	Vinylenbrücke ν(C=C)	O-bzw. N-Alkylgruppe νas (C-O)	O-bzw. N-Alkylgruppe ν(OR) ν(NR)	Lactamgruppe ωC=O			Sonstige
49	965 m	1610/20 s	___	___	1660/80 s	860 m	___	
50	970 m	1610 s	___	2940 w	1640/60 s	860 m	___	
51	970 m	1610 s	___	2850 m 2920 s 2950 m	1640/60 s	860 m	___	
56 (P)	965 m	1610 m	___	___	1665/90 s	___	805 m	1720 w Aldehyd
57 (P)	965 m	1600 s	___	2870 m 2950 m	1640/80 s	___	810 m	1695 m Aldehyd
58 (P)	960 m	1605 s	___	2860 m 2920 m 2960 m	1640/60 s	___	785 m	1675 m Aldehyd ?
FR1 59 (P)	965 m	1605 s	___	2850 m 2920/50 s	1640/90 s	___	805 m	1740 w Aldehyd
FR2	960 m	1605 s	___	2850 m 2920/50 s	1640/90 s	___	800 m	1730 w Aldehyd
FR1 60 (P)	970 m	1610 s	___	2860 s 2930 s	1650/60 s	___	805 w	1755 w Aldehyd

Tabelle 13 (Fortsetzung)

Verbindung oder Polymeres	Vinylenbrücke γCH-trans	Vinylenbrücke γ(C=C)	O-bzw. N-Alkylgruppe γas (C-O)	O-bzw. N-Alkylgruppe γ(OR) γ(NR)	Lactamgruppe ω C=O			Sonstige
FR2 60 (P)	965 m	1610 s	——	2860 s 2930 s	1650/60 s		805 w	
48	965 m	1615 s	1245 m 1260 m 1280 m (1300 s)	2860 m 2920 s 2950 m	——	860 m	——	
53 (P)	965 m	1610 s	1265 m 1285 m	2870 m 2960 m	——	——	805 m	1690 m Aldehyd
54 (P)	960 m	1605 s	1260- 1290 breit	2850 m 2920/50 m	——	——	800 w	1690 m Aldehyd
55 (P)	960 m	1605 s	1260- 1300 breit	2850 s 2920 s	——	——	800 m	1690 m Aldehyd
52	960 m	1610 s	1260 m 1285 m	2850 m 2920/50 m	1655 s	850 m 870 m		
61 (P)	960 m	1605 s	1270- 1300 breit	undeutlich	1645 s	——	800 m	1690 m Aldehyd
FR1 62 (P)	965 m	1610 s	1270- 1300 breit	2850 s 2920/60 s	1660/80 s	——	805 m	1730 m-w Aldehyd
FR2	960 m	1610 s	1270- 1300 breit	2850 s 2920/60 s	1660/70	——	800 w	1695 m Aldehyd
63 (P) FR1 undFR2	960 m	1610 s	1260-1300	2850 s 2920/60 s	1660/70 s	——	800 m	1690 m Aldehyd

3.3.1.2 Die Infrarotspektren der alkoxylierten Benzolderivate und daraus synthetisierter Vinylene

Die Strukturen der oligomeren und polymeren Vinylene mit alkoxylierten Benzoleinheiten konnten durch ihre IR-Spektren weitgehend bestätigt werden. Bei der Interpretation der Spektren wurden die Vinylene eingeteilt in solche mit zusätzlichen p-Phenylen-oder 2,5-Thienylen-Einheiten.
Um die Auswertung zu erleichtern, wurden zunächst die charakteristischen Schwingungen der monomeren alkoxylierten Benzolderivate in Tabelle 14 zusammengestellt. Dabei sind die für die verschiedenen Benzolderivate typischen Gerüst-und CH-out of plane-Schwingungen aufgeführt. Auch die deutlichen Ätherguppenschwingungen sind eine wertvolle Identifizierungshilfe der einzelnen Derivate.
Die Bromverbindungen zeigen gegenüber den Methylverbindungen ein kaum verändertes Schwingungsmuster. Lediglich die Aufspaltung der starken asymmetrischen C-O-Valenzschwingungen um 1220 cm^{-1} ist auffällig.
Dagegen zeigen die Wittigsalze deutlich veränderte IR-Spektren mit einer starken CH_2-Deformationsschwingung bei ca. 1440 cm^{-1}, die typisch für an Phosphor gebundene Methylengruppen ist[79]. Als typisch aromatische Ringschwingungen treten bei allen Wittigsalzen deutliche Banden bei 690, 720, 740 und 825 cm^{-1} auf (Tabelle 14). Als Vergleich seien die in diesem Bereich auftretenden Banden des in KBr aufgenommenen Triphenylphosphin genannt: 749, 755, 842 mit starker Intensität, 673, 698, 744 mit geringerer Intensität[80].
Der oligomere Dialdehyd 23 weist eine starke Carbonylabsorption bei 1660 cm^{-1} auf. Da auch die polymeren Vinylene mit Thiopheneinheiten bei 1660 cm^{-1} unterschiedlich starke Absorptionen aufweisen (Tabelle 16), kann bei ihnen auf endständige Aldehydgruppen geschlossen werden.
Die polymeren Vinylene mit Benzoleinheiten besitzen entsprechende Aldehydbanden bei ca. 1690 cm^{-1}.

3.3.1.2.1 Die Gerüst-und CH-out of plane-Schwingungen

Bei aromatischen Ringsystemen treten wie bereits erwähnt mehrere C-C-Gerüstschwingungen auf, die im Falle von Benzolderivaten zu typischen Absorptionen im Bereich von 1600, 1500 und 700 cm^{-1} führen.
Nach Tabelle 14 zeigen die alkoxylierten Methylbenzole bei ca. 1500 cm^{-1}

eine mittlere bis starke Absorption. Eine mittelstarke Absorption um 1600 cm^{-1} wird nicht bei allen Verbindungen beobachtet. Dagegen zeigen alle die mittelstarke Ringschwingung bei ca. 720 cm^{-1}.

Die aromatischen CH-out of plane-Schwingungen zwischen 730-900 cm^{-1} geben Auskunft über das Substitutionsmuster der Benzolsysteme. Im Falle zweier benachbarter Ringwasserstoffe der Verbindungen 4, 5, 9 werden starke bis mittelstarke Banden zwischen 800-845 cm^{-1} beobachtet.

Die isolierten Ringwasserstoffe der Verbindungen 2, 3, 6, 7 absorbieren dagegen mit meist mittlerer Intensität um 860 cm^{-1} und sind bei den entsprechenden Vinylenen nicht immer sicher zu erkennen. Der für Thiophen- bzw. Benzolaromaten typische CH-Schwingungsbereich zwischen 3060-3100 cm^{-1} wurde in Tabelle 14 nicht berücksichtigt, da hier meist ein komplexes Schwingungsmuster auftritt. Ebenso ist die für Thiophensysteme typische Region um 1410-1450 und 1210-1240 cm^{-1} durch Gerüst-oder C-O-Valenz-Schwingungen der Alkoxybenzolsysteme überlagert und damit für eine Interpretation wenig geeignet. Dagegen können bei allen oligomeren und polymeren Vinylenen die CH-out of plane-Schwingungen der Thiophen-oder Benzolkerne zwischen 750-860 cm^{-1} gut erkannt werden (Tabelle 15 und 16).

3.3.1.2.2 Die Schwingungen der Äthergruppe

Alkoxylierte Benzole weisen starke C-O-Valenzschwingungen und eine deutliche C-O-Deformationsschwingung bei etwa 1460 cm^{-1} auf.

Das nach einer Vorschrift von G.S. Hartley [81] synthetisierte 1,4-Dioctoxybenzol zeigt eine starke asymmetrische C-O-Valenzbande bei 1240 cm^{-1} mit einer weiteren Bande bei 1265 cm^{-1}, während eine deutlich aufgespaltene symmetrische C-O-Valenzbande mit starker Intensität bei 1040/1050 cm^{-1} beobachtet werden kann. Die intensive C-O-Deformationsschwingung bei 1470/1480 cm^{-1} kommt vermutlich auch durch Aufspaltung zustande.

Bei den dialkoxylierten Verbindungen 2, 3, 4, 6, 7, 9 sind die starken asymmetrischen C-O-Valenzschwingungen maximal bis 1210 cm^{-1} verschoben (s. Tabelle 14). Die Monoalkoxyverbindung 5 zeigt diese Bande dagegen bei 1260 cm^{-1}. Wie bereits erwähnt, ist bei den entsprechenden Bromverbindungen eine Aufspaltung der asymmetrischen C-O-Valenzbande zu beobachten. Alle Vinylene mit alkoxylierten Benzoleinheiten besitzen starke C-O-Valenzban-

den zwischen 1205-1260 cm^{-1}, die oft von Nebenbanden geringerer Intensität begleitet sind und deren Herkunft nicht eindeutig ist (Tabelle 15 u. 16). Alle untersuchten Verbindungen weisen die symmetrischen C-O-Valenzschwingungen bei ca. 1040 cm^{-1} und entsprechende Deformationsschwingungen um 1470 cm^{-1} auf. In der Region 2800-2950 cm^{-1} tritt ein typisches Bandenmuster der aliphatischen CH-Valenzschwingungen auf (Tabelle 14-16).

3.3.1.2.3 Die Schwingungen der Vinylengruppe

Hierbei gelten die schon auf Seite 51 gemachten Ausführungen. Alle durch Wittigreaktion in Benzol als Lösungsmittel dargestellten Vinylene zeichnen sich durch eine deutliche trans-Vinylenbande um 960 cm^{-1} aus. Diese ändert sich auch nach Umlagerung der oligomeren und polymeren Vinylene mit Jod in absol. Benzol in ihrer Intensität kaum. Eine bei 690 cm^{-1} für cis-Vinylengruppen typische Bande tritt bei den Vinylenen mit meist schwacher Intensität auf, ist aber aufgrund der Überlagerung von Gerüstschwingungen um 700 cm^{-1} nicht eindeutig zuzuordnen. Im Zusammenhang mit den NMR-Daten kann man jedoch annehmen, daß bei den durchgeführten Wittigreaktionen in Benzol ein überwiegender Anteil der trans-Vinylen-Produkte entsteht.
Wie die Tabellen 15 und 16 zeigen, verursachen die aromatisch konjugierten Vinylenbrücken meist mittelstarke Banden zwischen 1600-1630 cm^{-1}.

Tabelle 14 Wichtige IR-Frequenzen der Alkoxy-p-phenylen-, Dialkoxyphenyl-bzw. Dialkoxy-p-phenylenderivate (cm^{-1})

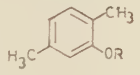
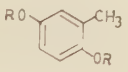
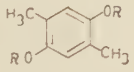
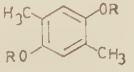
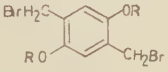
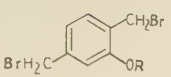
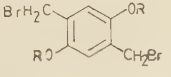
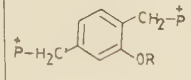
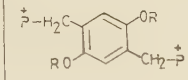
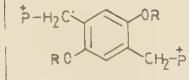
	Verbindung	R:	Gerüstschwingungen ring stretching	ring breathing	CH-out of plane	γ_{as}	Äthergruppe γ_s	$\gamma_{(R-O)}$	$\delta_{(C-O)}$
5		$-C_{16}H_{33}$	1130 s 1160 m 1395 m 1510 m 1585 m 1615 m	720 m	800 s 830/40 w	1260 s	1050 m	2850 s 2910 s 2950 s	1460/70 s
4		$-C_{16}H_{33}$	1305 m 1395 m 1505 s 1610 w	720 m	790 m 845 m	1225 s	1040 m 1060 s	2850 s 2920 s 2950 s	1460/70 s
2		$-C_8H_{17}$	1370 m 1390 s 1510 s 1625 m	720 m 690 m	845 s 860 m	1210 s 1260 w	1040 m 1055/60 s	2850 s 2910 s 2950 s	1460 s 1470/75 s
3		$-C_{16}H_{33}$	1370 m 1390 s 1510 s	720 m 690 w	830 w 850 s	1210 s	1035 m 1055 s	2860 s 2910 s 2950 s	1460/70 s
7		$-C_{16}H_{33}$	1150 m 1170 s 1395 m 1420 m 1440 m 1500 m 1580 m 1610 m	720 m 740 s	790 m 860 m	1205 m 1220 s 1270 s	1030 s 1040 m	2840 s 2920 s 2950 s	1470 s

Tabelle 14 (Fortsetzung)

Verbindung	R:	Gerüstschwingungen ring stretching	ring breathing	CH-out of plane	γ_{as} γ_{s}	Äthergruppe γ(R-O)	δ(C-O)	Sonstige
 9	$-C_{16}H_{33}$	1170 m 1310 m 1395 m 1420 m 1505 s 1610 m	720 m	790 m 810 m 860 w	1210 s 1230 s 1030 m 1050 m	2850 s 2915 s 2950 s	1460/70 s	
 6	$-C_{8}H_{17}$	1320 m 1385 m 1400 s 1420 s 1515 s	695 s 725/35 m	865 m	1215 s 1235 s 1040 m 1050 s	2860 s 2920 s 2950 s	1450/60 m 1470/80 s	
 13	$-C_{16}H_{33}$	1115 s 1320 m 1380 m 1510 m 1590 m 1610 m	690 s	720 m 740 s 825 m	1270 m 1030 w	2780 w 2850 s 2920 s 2950 s	1480 w	1435 s CH_2- P^+
 10	$-C_{8}H_{17}$	1115 s 1305 m 1390 m 1510 m 1590 m 1625 m	690 s	720 m 745 m 825 m	1220 s 1030 m	2760 m 2850 s 2920 s 2950 s	1470/85 m	1440 s CH_2- P^+
 11	$-C_{16}H_{33}$	Keine Veränderung gegenüber 11						

$-\overset{+}{P}$ steht für $-\overset{+}{P}(C_6H_5)_3\ Br^-$

Tabelle 15 Typische IR-Frequenzen (cm^{-1}) oligomerer und polymerer Vinylene mit Phenyl-bzw. p-Phenylen- und 2,5-Dialkoxyphenyl-bzw. 2,5-Dialkoxy-p-phenyleneinheiten (nach der Jodumlagerung)

Verbindung oder Polymeres	Äthergruppe ν_{as} ν_s (C-O)	δ(C-O) γ(R-O)	νC=C Valenz	Vinylengruppe CH-rock. -CH=CH- trans	CH-wagg. -CH=CH- trans			Sonstige
14	1210 s 1255 m 1040/60 m	1470 s 2850 s 2920/50 s	1600 m 1630 m	1285 m	965 s	855 w	760 m	
16 (P)	1205 s 1255 m 1040 m	1470 m 2850 s 2920/50 s	1630 s	1280 w	965 s	850 m	——	1690 w Aldehyd
18	1210 s 1260 m 1030/50 m	1470 m 2850 s 2920/50 s	1600 m 1630 m	1290 w	965 m	840 w	750 m	
19	1220 s 1255 m 1040/60 m	1470 s 2850 s 2915/50 s	1600 m 1630 m	1280 m-w	960 m	850 w	——	
20 (P)	1205 s 1260 m 1040 m	1470 s 2850 s 2920/50 s	1600 m 1630 m	——	965 m	850 m	——	1695 m Aldehyd

s = starke; m = mittlere; w = schwache Intensität

P = Polymer

Tabelle 16 Typische IR-Frequenzen (cm^{-1}) oligomerer und polymerer Vinylene mit Thienyl-bzw. 2,5-Thienylen- und 2,5-Dialkoxyphenyl-bzw. 2,5-Dialkoxy-p-phenyleneinheiten (nach der Jodumlagerung)

Verbindung oder Polymeres	Äthergruppe ν_{as} ν_s (C-O)	Äthergruppe δ(C-O) γ(R-O)	Vinylengruppe νC=C Valenz	Vinylengruppe CH-rock. -CH=CH- trans	Vinylengruppe CH-wagg. -CH=CH- trans	Thiophen Aromatenbande		Sonstige
15	1205 m 1260 m 1050/60 m	1470 m 2850 s 2920/50 s	1620 m	undeutlich	955 s	1415/30 m	___	
17 (P)	1205 s 1250 m 1035 m	1470 m 2850 s 2920/50 s	1630 m	undeutlich	950 m	1415 m	790 w	1650 w Aldehyd
21	1205 s 1260 m 1040 m	1465 m 2850 s 2920/50 s	1620 m	undeutlich	950 m	1415/20 m	___	
22	1220 s 1050 s	1465 s 2850 s 2920/50 s	1635 m breit	1280 m	955 m	___	790 m	
23	1215/30 s 1045 m	1440 s 1460 m 2850 s 2920/50 s	1610 m	undeutlich	950/60 s	1415 m	790 m	1660 s Aldehyd
24	1220 m 1260 m 1020/40 m	1470 m 2850 s 2920/50 s	1625 m	1285 m	950 m	___	790 m	

Tabelle 16 (Fortsetzung)

Verbindung oder Polymeres	Ätergruppe ν_{as} ν_s (C-O)	Ätergruppe δ(C-O) γ(R-O)	νC=C Valenz	Vinylengruppe CH-rock. -CH=CH- trans	CH-wagg. -CH=CH- trans	Thiophen Aromatenbande		Sonstige
26 (P)	1215 s 1260 m 1040 m	1465 m 2850 s 2920/50 s	1610 m	undeutlich	950 s	1420 m	790 m	1660 m Aldehyd
25	1255/60 s 1040 m	1460/70 m 2850 s 2920/50 s	1615 m	1295 m	950 s	1425 m	——	
27 (P)	1255 s 1025 m	1460 m 2850 s 2920/50 s	1610 m	1295 m	950 s	1420 m	790- 810 m	1660 w Aldehyd

s = starke; m = mittlere; w = schwache Intensität

(P) = Polymer

3.3.2 Die Elektronenspektren

3.3.2.1 Die Elektronenspektren der Stickstoffheterocyclen und der daraus synthetisierten Vinylene

Die Auswertung von Elektronenspektren der dargestellten Verbindungen und Polymeren erweist sich als wertvolle Interpretationshilfe für die Strukturprobleme und die qualitative Beschreibung der Konjugationslängen polymerer Vinylene.

Zunächst galt es, mögliche Lactam-Lactim-Tautomere beim 3,7-Dimethyl-1,2,5,6-tetrahydro-1,4,5,8-tetraaza-2,6-anthrachinon (28) zu untersuchen. Zum Vergleich wurden die "fixierten" Lactam-bzw. Lactim-Formen herangezogen, die durch Alkylierung von 28 am Sauerstoff-oder Stickstoffatom entstehen. Bekanntlich wird dadurch die Elektronenanregung des chromophoren Systems kaum verändert. Wie die Tabelle 17 zeigt, besitzen alle N,N'-Dialkylderivate vom Isomerentyp A (vgl. S 33) ihre Hauptabsorptionsbande bei 405-406 nm. Für die O,O'-Dialkyl-und N,O-Dialkylderivate vom Isomerentyp C bzw. B werden entsprechende Banden bei 378 nm bzw. 393-395 nm gefunden. Die Spektren der in DMSO aufgenommenen Verbindung 28 und ihres Na-Salzes 28a stimmen deutlich mit denen vom Isomerentyp A überein. Dies bedeutet, daß 28 in Lösung ganz überwiegend als Lactamtautomeres vorliegt, wie auch am Beispiel des vergleichbaren 3-Methyl-1,2-dihydro-2-chinoxalon von Cheeseman[54)55)] gezeigt wurde.

Unter den drei isomeren Heterocyclentypen besitzen die O,O'-Dialkylisomeren vom Typ C die kurzwelligste Absorption mit den höchsten Übergangswahrscheinlichkeiten (Tabelle 17, die vollständigen Daten entnehme man dem experimentellen Teil). Alle hier beschriebenen Stickstoffheterocyclen weisen eine für anellierte Aromaten typische Strukturierung der langwelligen Absorptionsbanden auf. Dabei werden die weniger intensiven langwelligen n-π^* Übergänge der Heteroatome vermutlich von den weitaus intensiveren π-π^* Übergängen des Aromatensystems überlagert[82)].

Ein Vergleich der langwelligen Hauptabsorptionsmaxima von Anthracen (374 nm; 3,98)[83)] mit 1,4,5,8-Tetraazaanthracen (353 nm; 4,00)[84)], beide in Äthanol aufgenommen, zeigt, daß der Heteroaromat hypsochrom verschoben ist. Dagegen besitzen die synthetisierten Tetraazaanthracenderivate vom Typ C

35, 36, 37 ein dem Anthracen vergleichbares Hauptabsorptionsmaximum bei 378 nm. Die Isomeren vom Typ B und A sind demgegenüber nach 394 bzw. 406 nm bathochrom verschoben, was durch die Einbeziehung einer bzw. zweier Carbonylgruppen in das Chromophorensystem hervorgerufen wird.

Tabelle 17 Hauptabsorptionsmaxima der Stickstoffheterocyclen, aufgenommen in $CHCl_3$

Verbindung	Typ	X	λ_{max}/nm	log ε	Verbindung	Typ	X	λ_{max}/nm	log ε
29[1]	F	C_8H_{17}	320	3,86	34	A	$C_{18}H_{37}$	387	3,98
			333	3,83				406	4,07
								427	3,89
30[1]	E	C_8H_{17}	340	3,80					
			353S	3,60	35	C	C_4H_9	360	4,08
								378	4,18
28[1]	A	H	388	4,02				398	4,00
			406	4,05					
			427	3,90	36	C	C_8H_{17}	360	4,05
								378	4,18
28a[1]	A	Na	389	3,78				398	4,01
			405	3,91					
			427	3,92	37	C	$C_{18}H_{37}$	360	4,08
								378	4,18
31[1]	A	CH_3	388	3,97				398	3,99
			406	4.06					
			427	3,91	38	B	C_4H_9	378	4,07
								393	4,09
31	A		387	4,03			-	413S	3,90
			405	4,15					
			427	3,99	39	B	C_8H_{17}	378	4,06
								394	4,08
32	A	C_4H_9	387	4,01				414S	3,90
			405	4,11					
			427	3,96	40	B	$C_{18}H_{37}$	380	4,05
								395	4,06
33	A	C_8H_9	387	4,01				415S	3,88
			405	4,12					
			427	3,97					

1) aufgenommen in DMSO
2) aufgenommen in H_2O

Tabelle 18 Hauptabsorptionsmaxima der oligomeren Vinylene mit Stickstoff heterocyclen-und 2-Thienyl-bzw.2,5-Thienylen-Einheiten

Verbindung	R	X	λ_{max}/nm	log ε	Verbindung	R	X	λ_{max}/nm	log ε
46 [2]	D	H	388S	4,14	49 [1]	A	H	492	
			408	4,24				520S	
			433	4,13					
46a [1]	D	Na	394	4,24	50 [1]	A	CH_3	468S	4,39
			411	4,30				497	4,55
			432	4,15				532	4,49
43 [2]	E	C_8H_{17}	405	4,40	51 [2]	A	C_8H_{17}	464S	4,58
			425S	4,25				495	4,55
								523	4,50
45 [2]	E	C_8H_{17}	400	4,36					
			476	4,58	48 [2]	C	C_8H_{17}	432S	4,58
			500S	4,49				456	4,76
								484	4,74
41 [2]	F	C_8H_{17}	370S	4,07					
			386	4,16	52 [2]	B	C_8H_{17}	415S	4,32
			405	4,05				445	4,56
								473	4,73
42 [2]	F	C_8H_{17}	480S	4,26				505	4,69
			455	4,54					

1) aufgenommen in DMSO
2) aufgenommen in $CHCl_3$

Tabelle 19 Hauptabsorptionsmaxima der polymeren Vinylene mit substituierten 1,4,5,8-Tetraaza-3,7-anthrylen-und 2,5-Thienylen-Einheiten

Polymeres	R	X	λ_{max}/nm in KBr	λ_{max}/nm in $CHCl_3$ +)
56	A	H	510 550 S	
57	A	CH_3	570	
58	A	C_4H_9	600 640 S	
59 FR-1	A	C_8H_{17}	560 630 S	556 600 S
59 FR-2			605 650 S	
60 FR-1	A	$C_{18}H_{37}$	590 620 S	583 615 S
60 FR-2			605 640 S	
53	C	C_4H_9	575 615 S	
54	C	C_8H_{17}	580 630 S	
55	C	$C_{18}H_{37}$	560 600 S	
61	B	C_4H_9	600 640 S	
62	B	C_8H_{17}	580 630 S	543 600 S
63	B	$C_{18}H_{37}$	570 610 S	540 600 S

+) $CHCl_3$-lösliche Fraktion

Die oligomeren bzw. polymeren Vinylene mit den verschiedenen Stickstoffheterocycleneinheiten besitzen abhängig vom Isomerentyp unterschiedlich konjugierte π-Bindungssysteme. Dabei verschieben sich die Hauptabsorptionsmaxima mit Verlängerung des Chromophorensystems zunehmend in den längerwelligen Bereich. Die langwelligen λ_{max}-Werte sind deshalb ein wertvoller Hinweis auf die Konjugationslänge der untersuchten Vinylene und können bei den polymeren Vinylenen als qualitative Beurteilung des Polymerisationsgrades dienen. Dabei muß jedoch auf die noch zu erörtern - den Grenzwerte von λ_{max} bei polymeren Vinylenen hingewiesen werden.
In den Tabellen 18, 19 sind die Absorptionsdaten der oligomeren und polymeren Vinylene mit N-Heterocycleneinheiten enthalten. Alle polymeren Vinylene wurden in KBr vermessen, während ihre löslichen Fraktionen zusätzlich in $CHCl_3$ aufgenommen wurden. Wie ein Vergleich der löslichen Proben 59 FR-1 und 60 FR-1 zeigt, weichen die KBr-und $CHCl_3$-Spektren um weniger als 10 nm voneinander ab.
Wie erwartet, zeigen die unlöslichen Polymeren mit den Heterocycleneinheiten vom Typ A die längstwelligen Hauptabsorptionsmaxima bis 600 nm (58, 59 FR-2, 60 FR-2). Die strukturverwandten Polymeren 56 und 57 mit Methyl-bzw. Butyl-Substitution müssen aufgrund ihrer kürzerwelligen Absorption (λ_{max} = 510 bzw. 570 nm) aus kürzeren Ketten bestehen. Die unlöslichen Polymeren mit den Einheiten B absorbieren zwischen 570-600 nm. Die $CHCl_3$-löslichen Fraktionen von 62 und 63 sind bis etwa 540 nm hypsochrom verschoben, was auch hier eine Folge des geringeren Polymerisationsgrades ist. Die unlöslichen Polymeren mit den Einheiten vom Typ C weisen durch ihre Hauptabsorptionsbanden zwischen 560-580 nm ebenfalls auf unterschiedliche Kettenlängen hin (Tabelle 19). Die unterschiedlichen Kettenlängen der Polymeren mit Einheiten des gleichen Isomerentyps beruhen möglicherweise auf abweichendem Lösungsverhalten der Polymeren während der Kondensationsreaktion. Die den unlöslichen polymeren Vinylenen entsprechenden oligomeren Modellverbindungen sind um etwa 100 nm hypsochrom verschoben (Tabelle 18).
In der Reihe der oligomeren Vinylene mit Chinoxalineinheiten sind die N-

alkylierten Verbindungen gegenüber den O-alkylierten Verbindungen erwartungsgemäß bathochrom verschoben.

3.3.2.2 Die Elektronenspektren der alkoxylierten Benzolderivate und der daraus synthetisierten Vinylene

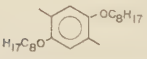
Bei den hier behandelten polymeren Vinylenen sind neben den alkoxylierten p-Phenylen-Einheiten entweder 2,5-Thienylen oder p-Phenylen-Einheiten enthalten. Wie ein Vergleich der Hauptabsorptionsmaxima beider Typen von Polymeren in Tabelle 20 zeigt, bewirkt der Austausch von Benzol-gegen Thiophen-Einheiten eine deutliche Rotverschiebung bei den entsprechenden Vinylenen, was aufgrund des unterschiedlichen Elektronencharakters verständlich ist. (vgl. 16 und 20 mit 17 und 26).

Den Einfluß der Kettenlänge auf die Rotverschiebung soll die folgende Reihe verdeutlichen. Dabei gelten die in Klammern gesetzten λ_{max}^{KBr}-Werte für die von G. Koßmehl synthetisierten analogen Dimethoxyderivate: [40]

T-CH=CH-R-CH=CH-T $\quad \lambda_{max} = 406$ nm (4,63) $\quad [\lambda_{max} = 400$ nm$]$

T-CH=CH-T-CH=CH-R-CH=CH-T-CH=CH-T $\quad \lambda_{max} = 472$ nm (4,92) $\quad [\lambda_{max} = 480$ nm$]$

...-CH=CH-R-CH=CH-T-... $\quad \lambda_{max} = 515$ nm (5,39) $\quad [\lambda_{max} = 500$ nm$]$

T: R: 

Neben der Rotverschiebung mit zunehmender Kettenlänge kann eine deutliche Zunahme der Extinktionswerte beobachtet werden. log ε wurde für das Polymere 26 aus dem gemessenen mittleren Molekulargewicht berechnet.

Wie G. Drehfahl und G. Plötner [35] für eine Reihe unsubstituierter Arylenvinylene zeigen konnten, strebt die Zunahme von λ_{max} mit wachsender Zahl von Arylen-vinylen-Einheiten einem Maximum zu, das bei 3-4 Einheiten schon fast erreicht ist. Gleiches gilt für die log ε -Werte.

HMO-Berechnungen von G. Koßmehl und W. Broser [86] bestätigen dieses Ver-

Tabelle 20 Hauptabsorptionsmaxima der oligomeren und polymeren (P) Vinylene mit alkoxylierten Benzol-und 2-Thienyl-bzw. 2,5-Thienylen oder Phenyl-bzw. p-Phenylen-Einheiten

Verbindung oder Polymeres	λ_{max}/nm in KBr	λ_{max}/nm in $CHCl_3$	log ε	Verbindung oder Polymeres	λ_{max}/nm in KBr	λ_{max}/nm in $CHCl_3$	log ε
15		406	4,60	14		323	4,36
						389	4,53
17 P	480						
	570 S			16 P	465		
21		347	4,29	18		323	4,38
		406	4,63			389	4,53
22		416	4,57	19		318 S	4,23
		440 S	4,42			377	4,62
23		365	4,32	20 P		455	
		455	4,67				
24		472	4,92				
		500	4,81				
26 P		515	5,39+				
		584 S	5,31				
25		388	4,68				
27 P[1]		480	4,70+				
27 P[2]		488					

+ aus dem mittleren Molekulargewicht berechnet
1) Methanol-unlösliche Fraktion
2) Aceton-unlösliche Fraktion

halten auch für Arylenvinylen-Heteroarylenvinylene.

Das osmometrisch bestimmte mittlere Molekulargewicht des Polymeren 26 ergibt eine Anzahl von etwa 7 Polymereneinheiten, wodurch die Absorptionsgrenze vermutlich schon erreicht ist. Dem in KBr aufgenommenen Dimethoxyhomologen kommt aufgrund der kürzerwelligen Absorption eine geringere Kettenlänge zu. Gleiches gilt für das Dioctoxyhomologe, wobei sich die λ_{max}-Werte stets auf die umgelagerten Produkte beziehen. Bei den nicht umgelagerten oligomeren und polymeren Vinylenen unterscheiden sich die Absorptionsbanden lediglich in den Extinktionswerten. Das bedeutet, daß die durch cis-Vinylengruppen hervorgerufenen Absorptionen von den intensiveren trans-Vinylen-Banden überlagert werden.

Das Polymere 27 absorbiert aufgrund der monoalkoxylierten Benzoleinheiten zwangsläufig kürzerwellig als die entsprechenden Dialkoxyhomologen mit vergleichbarer Kettenlänge. Dabei ist die acetonunlösliche Fraktion gegenüber der methanolunlöslichen Fraktion um 8 nm bathochrom verschoben, was auch mit den gemessenen Differenzen der mittleren Molgewichte in Übereinstimmung steht.

3.3.3 Die ^{1}H-NMR-Spektren

Die bereits in früheren Kapiteln erwähnten NMR-Daten dienten der eindeutigen Struktursicherung von Ausgangsverbindungen der synthetisierten polymeren Vinylene.

In diesem Abschnitt werden nun die charakteristischen ^{1}H-NMR-Spektren der löslichen Vinylenverbindungen diskutiert.

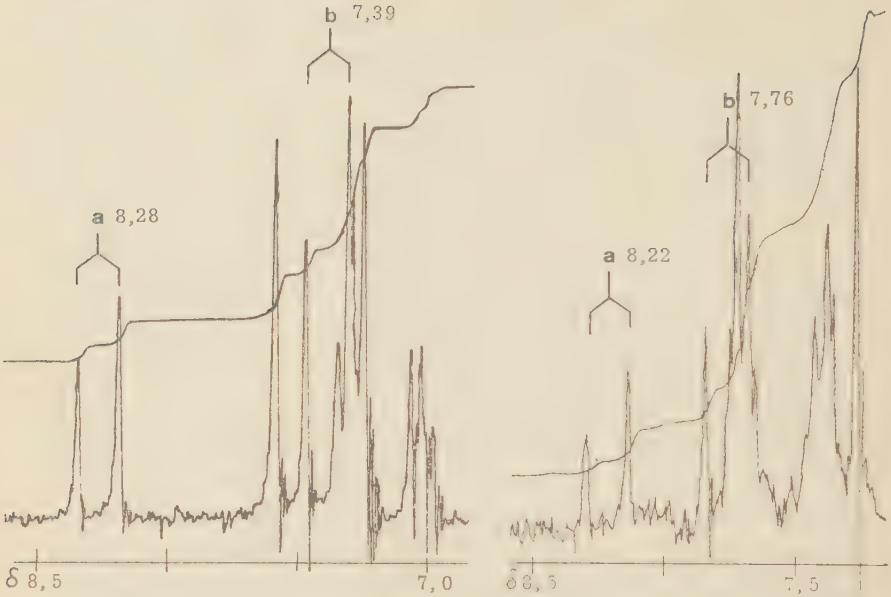
Bei den oligomeren und polymeren Vinylenen führt die Konjugation der Vinylengruppe mit Aromatensystemen zu einer charakteristischen Tieffeld-Verschiebung der olefinischen Protonen, die bei isolierten Vinylengruppen zwischen 5-7 ppm erwartet wird [87]. Die in $CDCl_3$ oder CCl_4 aufgenommenen Vinylene ergeben in den ^{1}H-Spektren zum größten Teil komplizierte Multipletts im Aromatenbereich zwischen 7-9 ppm. Vinylenprotonen der Verbindungen mit Stickstoffheterocycleneinheiten (s. Kap. 3.1.2.2) erscheinen bei δ-Werten um 8ppm. Da die Vinylengruppe stets unsymmetrisch substituiert ist, bilden ihre beiden Protonen ein AB-Spinsystem. Dafür werden zwei Dubletts erwartet, deren jeweilige Kopplungskonstante J_{AB} Auskunft über eine cisoide oder transoide Anordnung der beiden Protonen gibt. Soweit die Kopplungskonstanten der Vinylenprotonen sicher ermittelt werden konnten, betrugen sie bei den N-Heterocyclischen Vinylenen mehr als 14 Hz und können einer trans-Vinylengruppierung zugeordnet werden. Dabei erscheint bei allen in der Tabelle 21 aufgeführten oligomeren Vinylenen mit Chinoxalyl-oder Tetraazaanthrylen-Einheiten das dem N-Heterocyclus benachbarte Vinylenproton (a) bei δ = 8,2 ppm mit einer Kopplungskonstanten $J_{HC=CH}$ = 14-16 Hz. Das Dublett von Proton (b) mit der gleichen Kopplungskonstanten ist nach höherem Feld verschoben δ = 7,3-7,5 ppm, kann jedoch nicht immer eindeutig im Aromatenmultiplett identifiziert werden.

B- CH = CH -A - CH = CH - B
(b) (a)

A = N-Heterocyclus
B = Thiophenrest

Um eine Zuordnung der Protonen (a) und (b) treffen zu können, wurden bei der Modellverbindung 44 die Thienylreste B durch Phenylreste ersetzt. Beim Vergleich mit 51 (s. Abb. 2) ergab sich, daß das Dublett bei δ = 8,28 geringfügig nach δ = 8,22 ppm verschoben ist. Das Signal des Proton (b) erfährt dagegen eine deutliche Verschiebung von δ = 7,39 nach 7,76 ppm.

Abb. 2



Die in der Tabelle 21 aufgeführten charakteristischen O-$C\underline{H}_2$-bzw. N-$C\underline{H}_2$-Protonensignale der oligomeren Vinylene sind gegenüber denen der heterocyclischen Ausgangsverbindungen kaum verschoben. Dies gilt auch für die aromatischen Protonen der Tetracyanthracensysteme in 9-und 10-Stellung. Bei den Vinylenen mit Chinoxalineinheiten läßt sich die eindeutige Zuordnung der Aromatenprotonen durch eine Überlagerung mit den Signalen des Thiophensystems nicht treffen.

Durch Vergleich der Vinylene mit 2-Thienyl-bzw. 2,5-Thienylen-Einheiten wurde versucht, die chemischen Verschiebungen der einzelnen Thiophenprotonen zu ermitteln. Übereinstimmende Signale treten jeweils um 7,3 ppm und zwischen 7,0-7,1 ppm auf. Die Verbindungen 42 und 45 ergeben scharfe Singuletts bei δ =7,2 bzw. δ=7,24 ppm, die aufgrund ihrer Intensitäten den jeweils äquivalenten Thiophenprotonen zugeordnet werden können.

Die nach der Wittigreaktion dargestellten Vinylene mit alkoxylierten Benzol-und Benzol-oder Thiopheneinheiten fallen als cis-trans-Isomerengemische an. Im Gegensatz zu den Vinylenen mit N-Heterocycleneinheiten

Tabelle 21 Chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten der oligomeren Vinylene mit Stickstoffheterocyclen- und 2-Thienyl-bzw. 2,5-Thienyleneinheiten

Verbindung	Lösungsmittel	δ HC=(a)	δ HC=(b)	δ H-Thiophen	δ H-arom.	δ N-CH_2	δ O-CH_2
41	$CDCl_3$	8,24 (d) 14 Hz		7,16 (m) 1H		____	4,58 (t) 6 Hz
42	$CDCl_3$	8,12 (d) 14 Hz		7,20 (s) 2H		____	4,54 (t) 6 Hz
46	DMSO NaOD	8,28 (d) 15 Hz	7,44 (d) 15 Hz	7,10 (m) 1H		____	____
43	$CDCl_3$	8,30 (d) 16 Hz	7,52 (d) 16 Hz	7,04 (m) 1H		4,28 (t) 6 Hz	____
45	$CDCl_3$	8,28 (d) 16 Hz	7,52 (d) 16 Hz	7,24 (s) 2H		4,30 (t) 6 Hz	____
51	$CDCl_3$	8,28 (d) 16 Hz	7,39 (d) 16 Hz	7,04 (m) 2H 7,30 (m) 4H	7,59 (s)	4,30 (t) 6 Hz	____
52	$CDCl_3$	8,25 (d) 15 Hz	7,47 (d) 15 Hz	7,04 (m) 2H 7,27 (m) 4H	8,1o (s) 7,64 (s)	4,26 (t) 6 Hz	4,50 (t) 6 Hz
48	CCl_4	8,23 (d) 16 Hz	7,34 (d) 16 Hz	7,03 (d) 2H 7,27 (d) 4H	8,22 (s)	____	4,60 (t) 6 Hz

können bei dieser Gruppe die Vinylenprotonen und ihre Kopplungskonstanten in den komplizierten Aromatenmultipletts zwischen δ=7-8 ppm nicht eindeutig identifiziert werden.
Auf die bei Verbindung 21 beobachtete Veränderung des O-C$\underline{H}_2$-Triplettsignals nach der Isomerisierung wurde bereits in Kap. 3.1.1.2.1 eingegangen.

3.3.4 Die Massenspektren

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen, mit Ausnahme der Wittigsalze, konnten anhand ihrer Molpeaks identifiziert werden. Neben diesem wertvollen diagnostischen Hinweis ergab sich für die verschiedenen strukturisomeren Tetraazaanthracensysteme ein charakteristischer Fragmentierungsmechanismus, der auch im Hinblick auf das thermische Verhalten der entsprechenden polymeren Vinylene von Interesse ist, da aufgrund der hohen Stabilität der abgespaltenen Neutralteilchen (HCN, CH_3CN und Kohlenwasserstoffe des Typs C_nH_{2n}) bei der thermischen Belastung unter den Bedingungen der DTG vergleichbare Zerfälle eintreten sollten (s. Kap. 3.5).
Zunächst soll als Modell der massenspektrometrische Abbau der strukturähnlichen Chinoxalinderivate betrachtet werden. Ein Abbaumechanismus des 3-Methyl-1,2-dihydro-2-chinoxalon (70 eV, 130°C) wird in Abb. 3 vorgeschlagen.
Ausgehend vom Radikalkation (m/e 160), lassen sich die folgenden konkurrierenden Zerfälle beobachten: neben einer schwachen Methyl-Abspaltung können aus den formulierbaren Tautomeren entweder OH-Radikale oder bevorzugt CO abgespalten werden (Basispeak, m/e 132). Die Stabilität dieser Spezies läßt sich durch die Ausbildung eines 2-Methylbenzimidazolyl- bzw. eines isomeren 1,2-Dihydrochinoxalyl-Kations erklären. Aus diesem können durch HCN- bzw. CH_3CN-Eliminierungen die Fragmente m/e: 105 bzw. 91 gebildet werden. Parallel dazu führen die entsprechenden Dehydrierungsprodukte m/e: 131 durch gleichen Abbau zu m/e 104 bzw. 90.
Der weitere Zerfall der Massen 105/104 besteht in HCN-Eliminierungen, wodurch im Falle der Masse 105 über eine H-Umlagerung Benzol ensteht, während aus m/e 104 Phenyl-Kationen als Schlüsselionen gebildet werden. Derartige Zerfallsreihen in der Abfolge einer CO- und HCN-Eliminierung

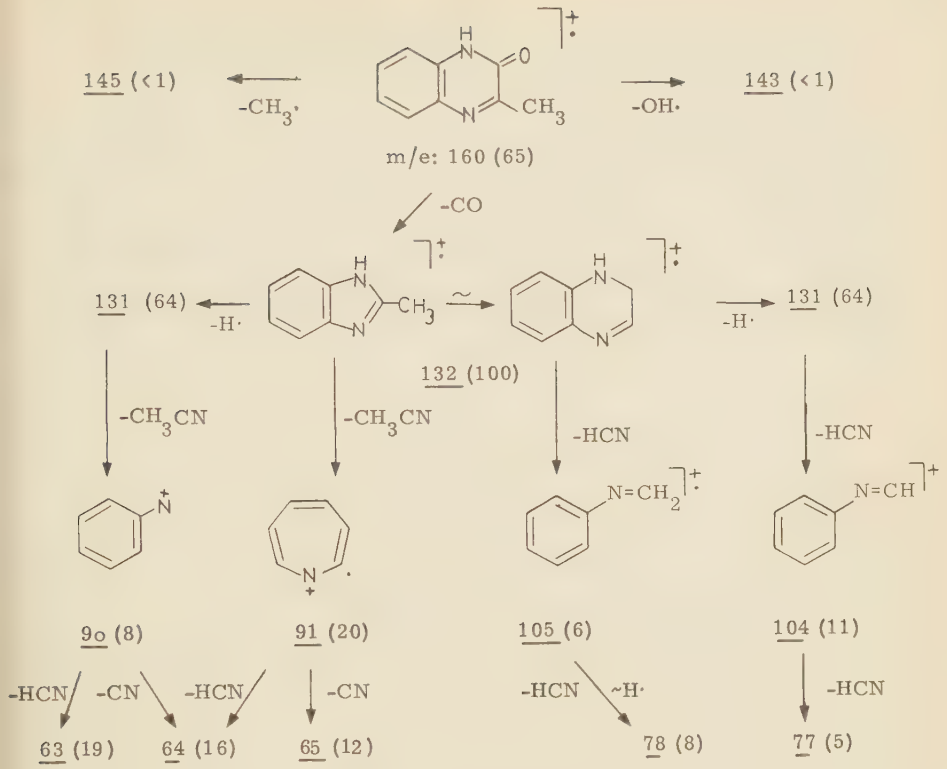


Abb. 3 Fragmentierung des 3-Methyl-1,2-dihydro-2-chinoxalon

lassen sich auch bei anderen heterocyclischen Systemen nachweisen[88]. Dabei werden jeweils resonanzstabilisierte Systeme gebildet, die als Schlüsselbruchstücke das massenspektrometrische Fragmentierungsverhalten derartiger Stoffklassen in besonderem Maße charakterisieren.

Der weitere Fragmentierungsweg der Azatropylium-Ionen m/e 91 bzw. 90 zeigt wiederum die typischen CN-oder HCN-Abspaltungen, die zu C-5-Fragmenten der Reihe m/e 65-63 führen.

Dieser Fragmentierungsmechanismus kann nun bei den N- bzw. O-octylierten Chinoxalinderivaten 29 und 30 in wesentlichen Schritten nachgewiesen werden. Der in Abb. 4 vorgeschlagene Zerfallsmechanismus zeigt beim Radikalkation m/e 272 eine deutliche Abspaltung von C_8H_{16} unter

Mc Lafferty-Umlagerung, die zum 2-Hydroxy-3-methylchinoxalyl-Kation 160^+ führt, das sich in angegebener Weise durch Tautomerie in die entsprechende Lactamform umwandeln kann. Während die konkurrierende Methylabspaltung nur in untergeordnetem Maß stattfindet, beobachtet man eine deutliche OH-Abspaltung. Der dominierende Folgeabbau von m/e 160 besteht in einer CO-Eliminierung zu m/e 132, einer deutlichen Methylabspaltung zu m/e 145 und einer untergeordneten OH-Fragmentierung. Während m/e 132 in der Folge zu den schon beschriebenen Fragmenten führt, kann m/e 145 durch HCN (CN)-Abspaltung zu m/e 118/119 fragmentieren.

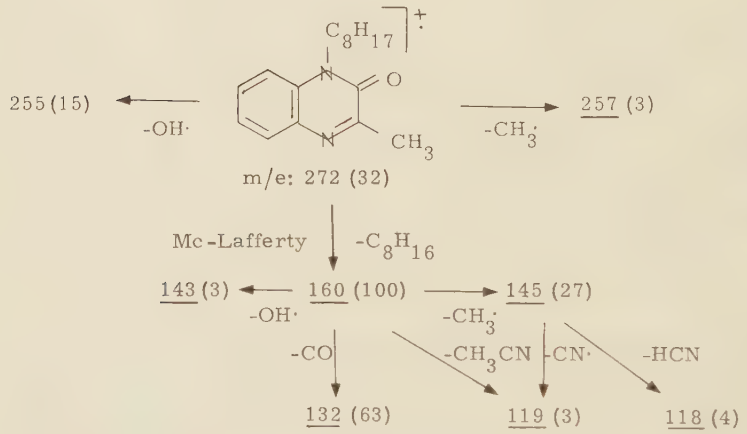


Abb. 4 Fragmentierung des 3-Methyl-1-octyl-1,2-dihydro-2-chinoxalon

Für das O-Alkylisomere 29 läßt sich der in Abb. 5 dargestellte Abbauweg formulieren (70 eV, 50°C). Wie erwartet, spaltet hierbei m/e 272 kein OH-Radikal ab, wogegen die CH_3-Abspaltung, die zu m/e 257 führt, ausgeprägter ist als bei Verbindung 29. Die Alkylabspaltung unter Mc-Lafferty-Umlagerung führt wiederum zu einem tautomeriefähigen Chinoxalyl-Kation m/e 160. Dieses zeigt auffälligerweise keine CH_3-Fragmentierung zu m/e 145 und den entsprechenden Folgeprodukten.

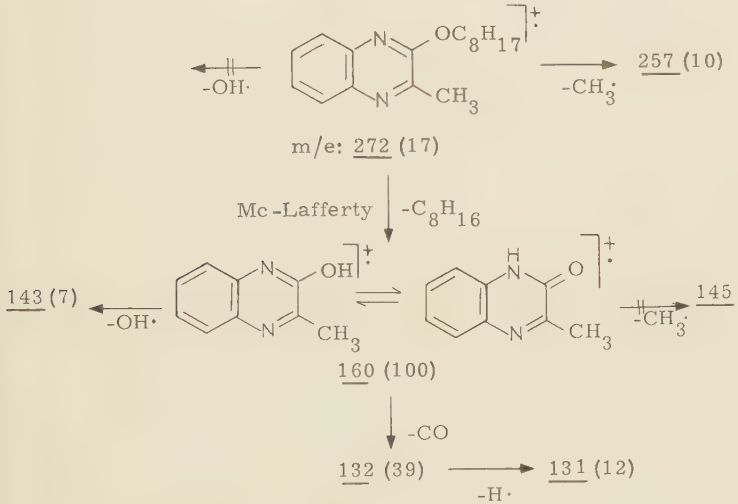


Abb. 5 Fragmentierung des 3-Methyl-2-octoxychinoxalin 29

Alle bisher erwähnten Fraktionierungsmöglichkeiten können auch beim Abbau der verschieden substituierten Tetraazaanthracenderivate nachgewiesen werden. Dies sei in Abb. 6 für den Abbau von 28 exemplarisch gezeigt. Die CO-Eliminierung aus m/e 242 tritt hier eindeutig in den Vordergrund, was zur Bildung von m/e 214 bzw. 186 (185) führt. Das 2,6-Dimethyl-benzodiimidazolyl-Kation hat die Möglichkeit der Umlagerung unter Ringerweiterung zum 7-Methyl-1,2-dihydro-imidazo-[d;7,6]-chinoxalyl-oder 1,2,5,6-Tetrahydro-1,4,5,8-tetraazaanthracenyl-Kation. Dafür sprechen die durch HCN-Abspaltung gebildeten Fragmentionen m/e 159 bzw. 132. Eine geringe Abspaltungstendenz von CH_3-Radikalen wird am Auftreten von m/e 156

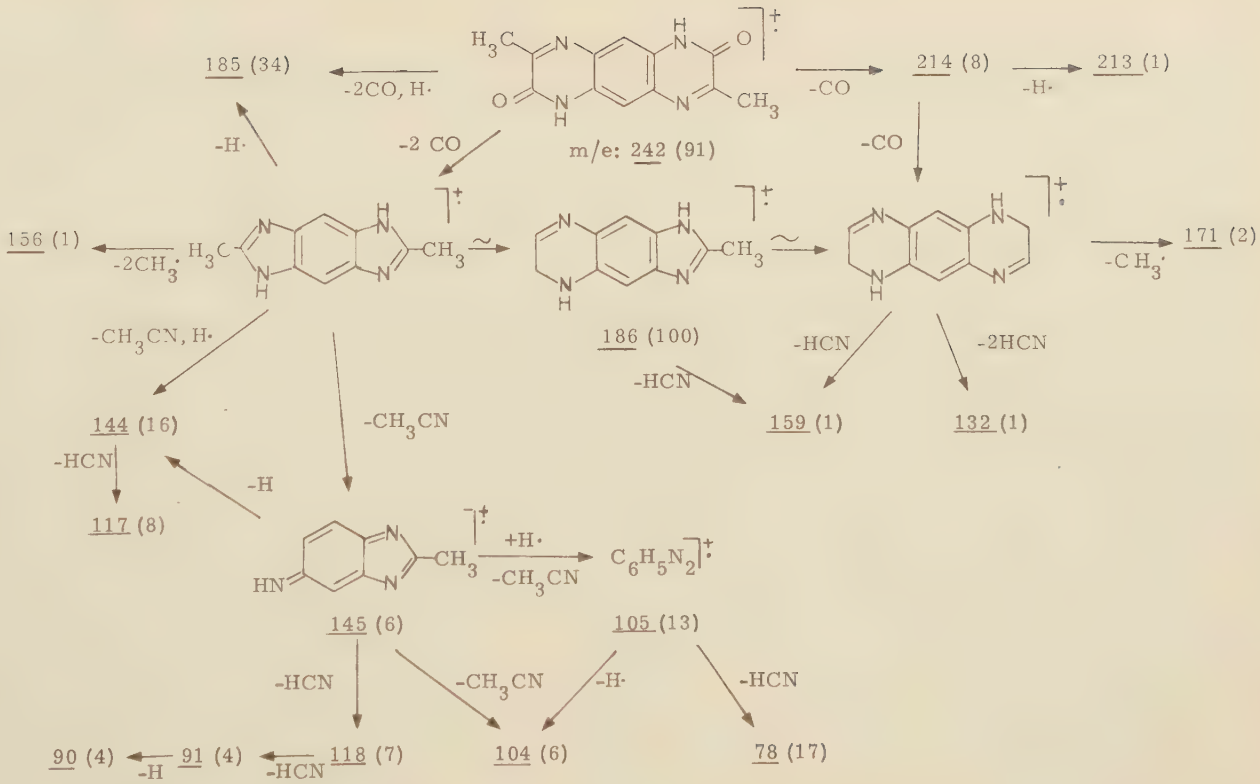


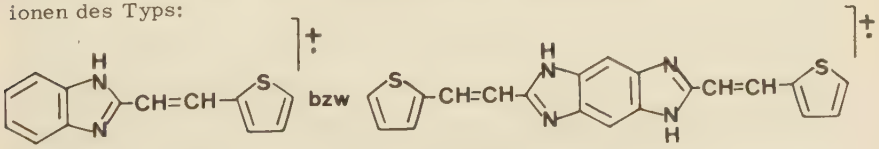
Abb. 6 Fragmentierungdes 3,7-Dimethyl-1,2,5,6-tetrahydro-1,4,5,8-tetraaza-2,6-anthrachinon 28

sichtbar.

Der dominierende Fragmentierungsweg von m/e 186 besteht in der einfachen oder doppelten Abspaltung von Methylnitril (und H·), die zu m/e 145 (144) bzw. 105 (104) führt. Durch anschließende HCN-Eliminierung entsteht aus m/e 105 ein C_5H_4N-Fragmention, während durch doppelte HCN-Eliminierung aus m/e 145 ein Azatropyliumkation m/e 91 gebildet werden kann. Bei den N-bzw. O-alkylierten 1,4,5,8-Tetraazaanthracenderivaten findet wie zu erwarten zunächst eine Alkylabspaltung unter Mc-Lafferty-Umlagerung statt. Die anschließende CO-Eliminierung führt immer zu m/e 186 mit den in Abb. 6 erwähnten Folgeprodukten. In der Tabelle 22 sind die typischen Bruchstücke der unterschiedlich alkylierten Tetraazaanthracenderivate aufgeführt. Der $(M-OH)^+$-Peak wird dabei wie erwartet nur bei den Isomeren vom Typ A oder B gefunden (s.S.33).

Ein veränderter Abbaumechanismus findet beim N,N'-dimethylierten Isomeren 31 vom Typ A statt. Da in diesem Fall ein cyclischer Übergangszustand zwischen der N-Methyl-und der Lactamketogruppe sterisch ungünstig ist, wird eine Mc-Lafferty-Umlagerung unter H-Wanderung nicht beobachtet. Dafür tritt sofort eine doppelte CO-Eliminierung auf, die zum 1,2,5,6-Tetramethyl-benzodiimidazolyl-Kation m/e 214 führt. Dieses spaltet in der Folge u.a. Methylgruppen ab. Als deutliches Bruchstück tritt m/e 107 auf, das einem $C_6H_7N_2^+$-Fragmention entspricht.

Die oligomeren Vinylene mit 2-Thienyl-bzw. 2,5-Thienylen-Einheiten, die durch Kondensation mit den zuvor beschrieben N-Heterocyclen entstehen (s.auch S. 40), weisen untereinander eine gewisse Übereinstimmung ihrer Fragmentierungsprodukte auf. Dabei kann generell beobachtet werden, daß bei Vinylenen mit langen Alkylsubstituenten eine Mc-Lafferty-Umlagerung dominiert, gefolgt von der CO-Eliminierung, die zu intensiven Fragmentionen des Typs:



führt. Daneben werden in geringerem Umfang stets Abspaltungen von S bzw. SH beobachtet.

Tabelle 22 Intensitäten typischer Fragmentionen der N- bzw. O-alkylierten 1,4,5,8-Tetraazaanthracenderivate

Verbindung Temp °C	Typ	X	$M^{+\cdot}$	Molpeak (-):						Fragmention :				
				CH_3	OH	(R-H)	2(R-H)	CO	2CO	186	145	118	105	78
31	A	CH_3	100	-	-	-	-	15	52	-	-	-	-	-
32 170	A	C_4H_9	100	7	36	3	55	3	3	16	3	3	5	2
33 170	A	C_8H_{17}	100	5	15	15	27	-	-	8	2	2	3	2
34 165	A	$C_{18}H_{37}$	18	3	1	28	100	-	-	2	1	1	3	1
35 100	C	C_4H_9	21	22	-	11	99	-	s.R-H	42	5	5	6	8
36 120	C	C_8H_{17}	100	36	-	-	93	-	-	16	1	-	-	-
37 350	C	$C_{18}H_{37}$	44	13	-	34	100	-	-	19	3	-	10	5
38 100	B	C_4H_9	55	8	8	15	68	5	s.R-H	17	8	3	6	5
39 140	B	C_8H_{17}	100	8	8	28	63	1	-	30	3	-	-	-
40 400	B	$C_{18}H_{37}$	100	3	2	10	22	-	-	4	2	-	-	-

3.4 Röntgenstrukturuntersuchung

Die ausgeprägte Kristallisationsneigung der polymeren Vinylene mit alkoxylierten p-Phenylen-und 2,5-Thienyleneinheiten zu schuppigen Kristalliten war Anlaß zu einer Röntgenuntersuchung einzelner Kristallite. Aufgrund der Röntgenaufnahmen besitzen die dabei untersuchten Polymeren 17 und 26 mit Octyl-bzw. Hexadecylseitenketten eine faserige Struktur, wobei das octylierte Polymere 17 ausgeprägte kristalline Domänen aufweist. Die Aufnahmen wurden mit einer Franks-und Toroidkamera gemacht. Durch die Monochromatisierung mit Au-Spiegeln konnten die Reflexe im Kleinwinkelbereich mit den Braggabständen d_1 = 55-58 Å, d_2 = 45-46 Å aufgelöst werden (Abb. 7). Bei beiden Polymeren zeigten die Toroidaufnahmen einen starken Reflex bei 19,5 Å, der äquatorial verbreitert ist. Beim längerkettig substituierten Polymeren 26 , das weniger kristallin ist (Abb. 8), erscheint der 19,5 Å -Reflex mit geringerer Intensität auf 21,5 Å verschoben.

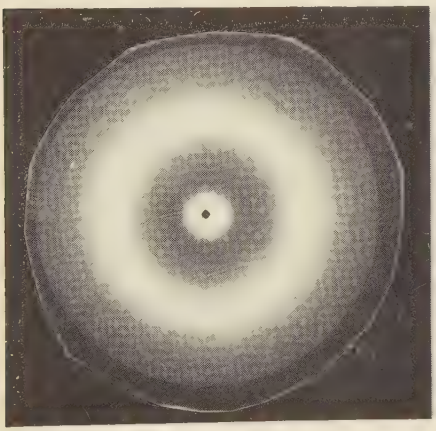


Abb. 7 Toroidaufnahme von 17

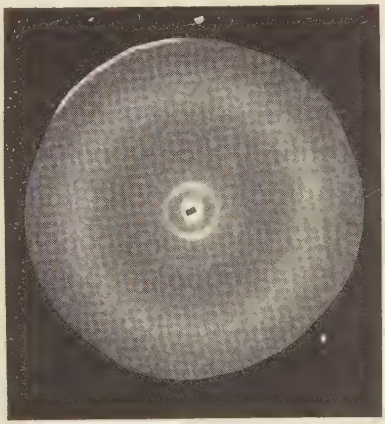


Abb. 8 Toroidaufnahme von 26

Offenbar entspricht das kristalline Gitter nicht mehr einem orthorhombischen, sondern einem monoklinen Typ. Eine endgültige Aufklärung der Feinstruktur kann jedoch erst durch weitere Aufnahmen im Kleinwinkelbereich gewonnen werden.

Die Verlängerung der aliphatischen Seitenkette äußert sich im wesentlichen a) in einer Veränderung der Gittersymmetrie (17 orthorhombisch; 26 monoklin)

b) in einer Aufweitung der Aromatenabstände beim Polymeren 26 um 0,4 Å unter Zugrundelegung einer monoklinen Symmetrie gegenüber dem Polymeren 17

c) in einer Verschiebung des "Aromatenstacking" (Stapelung) entlang der 2_1-Drehachse gegenüber dem orthorhombischen Gitter des Polymeren 17

Aufgrund der guten Kristallinität von 17, die es gestattet eine Feinstruktur (d = 5,0 Å) bis in den Bereich von 0,5-1,0 Å zu verfolgen, steht eine vollständige Kristallstrukturaufklärung dieses Polymeren in Aussicht.* Mit den bisher gewonnenen Röntgendaten läßt sich am Modell zeigen, daß die Alkylseitenketten keine Kinken bilden und somit nicht aufgefaltet sind. Ihre durch die Aromatenringe bedingte Versetzung gegeneinander beträgt ca. 6 Å.
Im Hinblick auf die in Kap. 3.6 behandelten elektrischen Leitfähigkeiten von 17 und 26 ergibt sich als wichtige Konsequenz der Röntgenuntersuchung, daß dem erhöhten σ_{298}-Wert des Polymeren 17 eine Verringerung der Aromatenabstände und eine Verschiebung des Aromatenstacking gegenüber dem Polymeren 26 entspricht.

*Herrn Prof. Dr. Dr. H. Paradies vom Institut für Pflanzenphysiologie der F.U. Berlin sei an dieser Stelle herzlich für die Röntgenaufnahmen gedankt.

3.5 Thermogravimetrische Analyse der polymeren Vinylene mit substituierten 1,4,5,8-Tetraaza-3,7-anthrylen-und 2,5-Thienylen-Einheiten

Nachdem man erkannt hatte, daß Polymere mit N-heteroaromatischen Einheiten oftmals eine beachtliche thermische Beständigkeit aufweisen, wurden in jüngster Zeit eine Reihe von Polymeren mit Chinoxalin-oder Tetraazaanthracen-Einheiten beschrieben. Dabei sei neben anderen Publikationen insbesondere an Arbeiten von C.S. Marvel und W. Wrasidlo[89-93] erinnert. Polymere Vinylene mit Tetraazaanthraceneinheiten sind von mir bereits in der Diplomarbeit[38] auf ihre Thermostabilität untersucht worden.
Die Veränderung der thermischen Eigenschaften bei verschiedenen polymeren Vinylenen mit unterschiedlich alkylsubstituierten 1,4,5,8-Tetraaza-3,7-anthrylen-und 2,5-Thienylen-Einheiten wurde nun in der vorliegenden Arbeit durch Differentialthermogravimetrische Analyse (DTG) untersucht. Die Messungen erfolgten mit einem "Mettler-Thermoanalyzer 2" wahlweise unter N_2-oder Luftatmosphäre bis zu einer Aufheiztemperatur von 800°C. Die Aufheizrate betrug generell 4°C/Min.; Vergleichsstandard war geglühtes Al_2O_3. In der Tabelle 23 sind alle vermessenen Polymeren zusammengestellt, wobei die prozentualen Gewichtsrückstände bei den Temperaturen 300, 400 600 und 800°C aufgeführt sind. Aus der Tabelle ergibt sich, daß die hier beschriebenen Polymeren in Luft bis 800°C vollständig oxidativ abgebaut werden, mit Ausnahme des Polymeren 54, das bei 800°C noch einen Gewichtsrückstand von 9% besitzt. Dieses Polymere enthält O,O'-dioctoxylierte Tetraazaanthraceneinheiten vom Typ C (s.S 33).
Bei der thermischen Crackung der Polymeren unter N_2-Atmosphäre wurden dagegen höhere Gewichtsrückstände bis zu 54% der Einwaage beobachtet, wobei der Abbau in den meisten Fällen oberhalb 300°C beginnt. Beim Vergleich der polymeren Vinylene mit den verschiedenen octylsubstituierten isomeren N-Heterocycleneinheiten wird die beste Thermostabilität von den Polymeren mit O,O'-dioctylierten Heterocycleneinheiten des Typs C erreicht, gefolgt von den Polymeren mit entsprechenden N,N'-dioctylierten-und N,O-dioctylierten Einheiten vom Typ A bzw. Typ B. Dieses Ergebnis wird durch die Abb. 9 veranschaulicht.

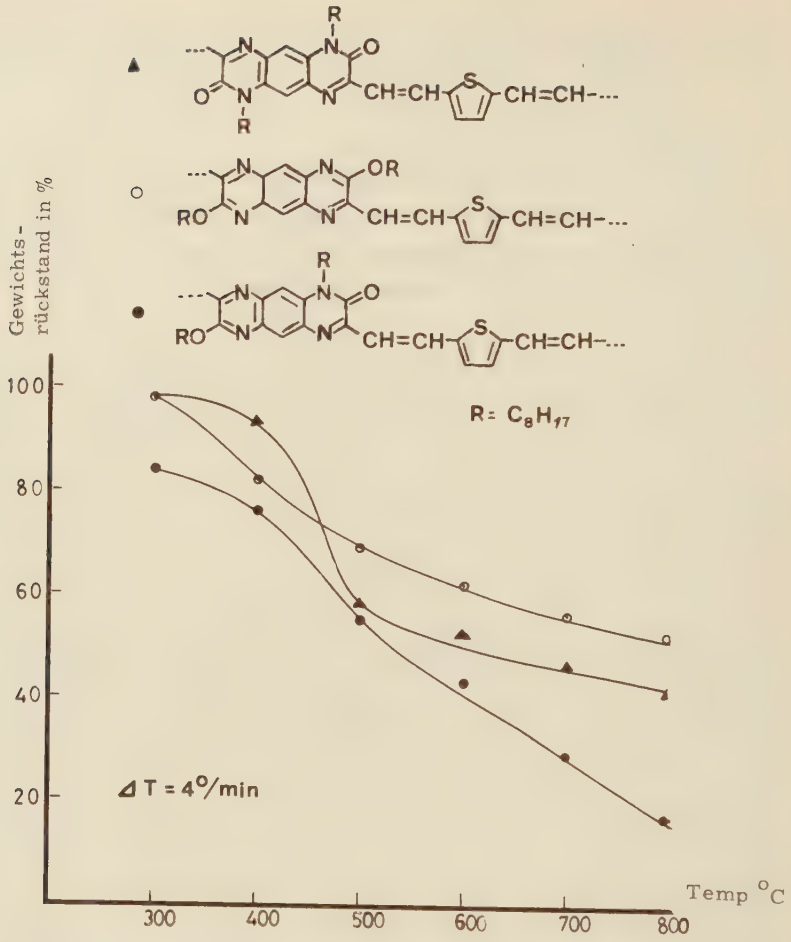


Abb. 9 Thermischer Abbau der polymeren Vinylene mit octylierten N-Heterocycleneinheiten unter Stickstoff

Dabei zeigt das Polymere 59 zwischen 350-500°C die stärkste Abbaurate. Den Einfluß der Alkylkettenlänge auf die thermische Stabilität der polymeren Vinylene mit den N-Heterocycleneinheiten vom Typ A kann man in der Abb. 10 erkennen.

Wie zu erwarten, nimmt dabei die Abbaurate der Polymeren mit wachsender Alkylkettenlänge zu. Unter Stickstoff wird der größte Gewichtsrückstand vom Polymeren 57 mit 54% erreicht. Der stärkste Abbau zwischen 300-500°C

findet beim Polymeren 60 statt, das bei 800°C nur noch 28% Gewichtsrückstand besitzt. Dieses Ergebnis läßt vermuten, daß beim thermischen Abbau unter Stickstoff bevorzugt die Alkylseitenketten abgespalten werden.

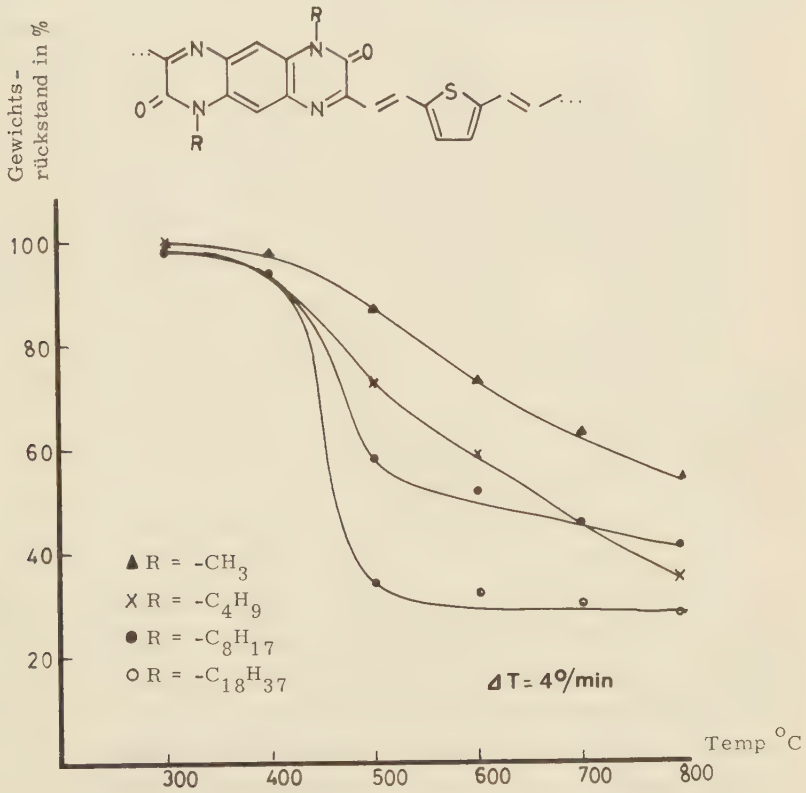


Abb. 10 Thermischer Abbau der polymeren Vinylene mit alkylierten N-Heterocycleneinheiten vom Typ A unter Stickstoff

Vergleicht man die gefundenen Rückstandswerte mit den theoretisch berechneten Werten, die man durch Abspaltung der jeweiligen Alkylseitenketten erhält (in Klammern), so ergibt sich für die Meßwerte bei 480°C eine gute Übereinstimmung : 57 : 89% (92%); 58 : 75% (75%); 59 : 60% (60%); 60 : 37% (40%).

Tabelle 23 Thermische Beständigkeit der polymeren Vinylene mit substituierten 1,4,5,8-Tetraaza-2,6-anthrylen-und 2,5-Thienylen-Einheiten

Verbindung	Gasatmosphäre	Prozentualer Gewichtsrückstand bei: 300°C	400°C	600°C	800°C
56	Luft	95	75	0	0
	N_2	100	91	29	0
57	Luft	96	93	20	0
	N_2	100	98	73	54
58	N_2	100	94	59	35
59	Luft	100	89	27	0
	N_2	100	93	52	40
60	N_2	98	93	32	28
61	Luft	99	94	40	0
	N_2	99	90	65	48
62	N_2	84	76	43	17
63	N_2	100	80	41	34
53	Luft	99	79	0	0
	N_2	100	86	28	0
54	Luft	98	81	27	9
	N_2	100	83	62	52
55	Luft	100	78	24	0
	N_2	100	78	52	34

Daraus läßt sich schließen, daß unabhängig von ihrer Länge die Alkylgruppen bei etwa 500°C vollständig abgespalten worden sind.

Das heteroaromatisch konjugierte Polymerenskelett wird bei der thermischen Belastung offenbar graphitisiert, wobei grau-schwarze Rückstände entstehen, die bei der IR-spektroskopischen Untersuchung keine deutlichen Absorptionsbanden aufweisen. Das strukturhomologe Polymere 56 (R=H) weist über 400°C eine vergleichsweise hohe Abbaurate auf, die vermutlich auf dem geringeren Kondensationsgrad gegenüber den N,N'-dialkylierten Polymeren 57, 58, 59, 60 beruht (s. Kap. 3.3.2.1).

In der Reihe der Polymeren mit den Heterocycleneinheiten vom Typ C nimmt die Abbaurate überraschend in der Reihenfolge der Alkylsubstituenten Octyl-Octadecyl-Butyl- zu. Auch hier wird der rasche Abbau des Butylhomologen 53 vermutlich durch einen geringen Kondensationsgrad der konjugierten Hauptkette verursacht.

3.6 Elektrische Leitfähigkeitsuntersuchungen

Um die elektrische Leitfähigkeit von oligomeren und polymeren Vinylenen zu bestimmen, wurde ihre Temperaturabhängigkeit gemessen, die bei Halbleitern der bekannten Beziehung :

$$\sigma_T = \sigma_0 \cdot \exp(-E_A/n \cdot k \cdot T)$$

gehorcht. Dabei bedeuten : σ_T die spezifische elektrische Leitfähigkeit für eine gegebene Temperatur T (K), σ_0 eine formale Leitfähigkeit für $T \rightarrow \infty$, k die Boltzmann-Konstante, E_A die thermische Aktivierungsenergie.
Die Zahl n wird 1 gesetzt, wenn beim Ladungstransport ein Hopping-Prozeß angenommen wird, während bei der üblicheren Annahme eines Bändermodells die Zahl n 2 gesetzt wird[15].
Bei allen Messungen wurden die Dunkelgleichströme in einer von J. Danhäuser und G. Manecke[94] beschriebenen Apparatur bestimmt.
Die zuvor gut getrockneten Proben wurden zunächst in der Meßzelle selbst zu Tabletten von 0,75 bzw. 1,5 cm Durchmesser und einer Dicke von 0,1 bis 0,5 mm unter einem Druck von 1500 kp/cm^2 gepreßt und anschließend bei diesem Druck belassen. Bei den Proben, die infolge ihrer wachsartigen Konsistenz drucklos vermessen wurden, ist dies bei den Meßdaten der Tabellen vermerkt. Der aus Edelstahl gefertigte Preßstempel und die Unterlage wurden vor der Messung mit Diamantschleifpaste behandelt und dienten bei der Messung als Elektroden. Ihre Isolierung von der übrigen Apparatur erfolgte mittels Glimmerplatten. Da die Proben meist hochohmig waren, wurden die elektrischen Leitfähigkeitswerte meistens bei erhöhten Temperaturen bis zu 140°C bestimmt. Für maximal 12 gemessene σ_T-Werte wurde von einem Programmrechner die lineare Ausgleichsfunktion für:

$$\log \sigma_T = \log \sigma_0 - \frac{\log e \cdot E_A}{T \cdot 2\,k}$$

bestimmt und aus Ordinatenabschnitt und Steigung σ_0 und E_A berechnet. Durch Extrapolation auf Zimmertemperatur (298°K) wurde $\sigma_{298\,K}$ berechnet.
Alle Messungen erfolgten unter Luftatmosphäre. Nachdem die Proben mehrere Stunden lang meist auf ca. 140°C aufgeheizt waren, wurde in Richtung abnehmender Temperatur ($\Delta T \sim 15°$) etwa alle 30 Min. die jewei-

lige Stromstärke mit einem Amperemeter vom Meßbereich 10^{-5} - 10^{-12} A bestimmt. Die konstante Meß-Gleichspannung betrug einheitlich 85 V.
Die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ_T wurde über die Beziehung:

$$\sigma_T = \frac{I \cdot d}{U \cdot q} \quad \Omega^{-1}\,cm^{-1}$$

ermittelt (I = gemessene Stromstärke ; U = 85 V; d = Tablettendicke in cm; q = Tablettenquerschnitt in cm^2).
Beim Polymeren 17 wurde der Widerstand R = U/I Ω gemessen, da die Stromstärke $I > 10^{-5}$ A war. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist mit der Abweichung etwa einer halben Größenordnung gewährleistet.

Tabelle 24 Leitfähigkeitswerte der oligomeren und polymeren Vinylene mit N-Heterocyclen-und Thiophen-Einheiten

Verbindung bzw. Polymeres	σ_0 $\Omega^{-1}cm^{-1}$	σ_{298K} $\Omega^{-1}cm^{-1}$	E_A eV	Anm.
56	$5,3\ 10^{-4}$	$1,3\ 10^{-12}$	1,02	
57	$6,8\ 10^{-4}$	$5,8\ 10^{-14}$	1,19	
58	$1,7\ 10^{-6}$	$1,5\ 10^{-13}$	0.84	
59 FR-1	$2,4\ 10^{-4}$	$1,9\ 10^{-15}$	1,32	1000 kp/cm^2, bis 115°C
59 FR-2	$5,4\ 10^{-8}$	$7,9\ 10^{-14}$	0,69	
60 FR-1	$2,4\ 10^{-1}$	$7,0\ 10^{-14}$	1,49	250 kp/cm^2, bis 100°C
60 FR-2	$2,6\ 10^{-5}$	$3,4\ 10^{-13}$	0,93	
61	$3,1\ 10^{-5}$	$2,3\ 10^{-15}$	1,20	
62	$6,9\ 10^{-11}$	$1,0\ 10^{-13}$	0,30	
63 FR-1	$1,8\ 10^{-2}$	$3,2\ 10^{-15}$	1,50	750 kp/cm^2, bis 118°C
63 FR-2	$4,5\ 10^{-9}$	$1,2\ 10^{-14}$	0,66	
53	$2,3\ 10^{-3}$	$3,2\ 10^{-15}$	1,41	
54	$5,6\ 10^{-7}$	$3,5\ 10^{-14}$	0,85	
55		$< 10^{-18}$		
48		$< 10^{-18}$		
50		$< 10^{-18}$		
51		$< 10^{-18}$		
52		$< 10^{-18}$		

Innerhalb der Gruppe von Vinylenen mit unterschiedlich substituierten 1,4,5,8-Tetraaza-3,7-anthrylen-und Thiophen-Einheiten wurde bei den oligomeren Modellverbindungen 48, 50, 51, 52 mit octylierten N-Heterocycleneinheiten vom Typ A-C (s.S. 33) eine geringe spezifische elektrische Leitfähigkeit $\sigma_{298K} < 10^{-18} \Omega^{-1} cm^{-1}$ gefunden (Tabelle 24).
Demgegenüber nimmt die spezifische Leitfähigkeit bei den entsprechenden polymeren Vinylenen deutlich um mehrere Größenordnungen zu. Als Ursache dafür muß die doch erhebliche Verlängerung der konjugierten π -Elektronensysteme angesehen werden. Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten der Polymeren mit alkylierten N-Heterocycleneinheiten liegen zwischen $10^{-13} - 10^{-15} \Omega^{-1} cm^{-1}$. Eine Ausnahme bildet das Polymere 55 mit dioctadecylierten Einheiten vom Typ C, dessen spezifische Leitfähigkeit nur einen Wert von $\sigma_{298\,K} < 10^{-18} \Omega^{-1} cm^{-1}$ erreicht.
Das Polymere 56 mit den nicht alkylsubstituierten Einheiten vom Typ A (X = H) besitzt die beste spezifische Leitfähigkeit $\sigma_{298K} = 1,3\ 10^{-12} \Omega^{-1} cm^{-1}$.
Mit Ausnahme der Polymeren 53 und 61 liegen die spezifischen Leitfähigkeiten unabhängig von der Art der Alkylierung (N-oder O-Substitution) und der Länge der Alkylsubstituenten bei ca. $10^{-13} \Omega^{-1} cm^{-1}$. Auffällig ist, daß die Polymeren mit octylierten N-Heterocycleneinheiten 54, 62, 59 FR-2 die niedrigsten Aktivierungsenergien besitzen, was vermutlich auf einer vergleichbar günstigen Festkörperordnung beruht.
Die vermessenen löslichen Fraktionen der Polymeren 59 FR-1, 60 FR-1, und 63 FR-1 zeichnen sich durch spezifische elektrische Leitfähigkeiten aus, die um mehr als eine Größenordnung kleiner sind, als die der entsprechenden unlöslichen Fraktionen. Neben dem Einfluß des verminderten Preßdrucks bei der Messung (Anm. Tabelle 24) kann die verringerte Leitfähigkeit auf verkürzte π-Elektronensysteme der löslichen Fraktionen zurückgeführt werden (s.Kap.3.3.2.1). Der Unterschied im Polymerisationsgrad zwischen löslichen und unlöslichen Fraktionen äußert sich auch in den erhöhten thermischen Aktivierungsenergieen der löslichen Fraktionen.

In der Gruppe der polymeren Vinylene mit alkoxylierten p-Phenylen-und 2,5-Thienylen-bzw. p-Phenylen-Einheiten wird der Einfluß der Alkylseitenkettenlänge auf die elektrische Leitfähigkeit deutlich. Berücksichtigt man die elektrische Leitfähigkeit des von G. Koßmehl beschriebenen[39] Polyme-

ren mit 2,5-Dimethoxy-p-phenylen-vinylen-2,5-thienylen-vinylen-Einheiten, so ergibt sich durch Vergleich mit den homologen Polymeren 17 und 26 eine sehr deutliche Abnahme der elektrischen Leitfähigkeiten (Tab. 25). In der Reihe : Dimethoxy—Dioctoxy—Dihexadecoxy-Substitution ändert sich die elektrische Leitfähigkeit σ_{298K} in der Größenordnung 10^{-5}—10^{-8}—$10^{-14}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$. In gleicher Richtung nehmen die thermischen Aktivierungsenergien E_A zu : 0,30—0,44—1,29 eV . Da in dieser Reihe, abgesehen vom Polymerisationsgrad, die π-Elektronenstruktur kaum verändert wird, muß hierbei die veränderte Festkörperordnung von hervorragendem Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit sein. Die in Kap. 3.4 erwähnten Röntgenstrukturuntersuchungen der Polymeren 17 und 26 bestätigen diese Annahme. Wie zu erwarten war, führt der Ersatz der Thiopheneinheiten durch Benzoleinheiten bei den entsprechenden polymeren Vinylenen 16 und 20 zu verminderten elektrischen Leitfähigkeiten, da der Thiophenring als Elektronenüberschußaromat die Leitfähigkeit positiv beeinflußt.

Tabelle 25 Leitfähigkeitswerte der polymeren Vinylene mit alkoxylierten p-Phenylen-Einheiten

Polymeres	σ_o / $\Omega^{-1}cm^{-1}$	σ_{298K} / $\Omega^{-1}cm^{-1}$	E_A / eV	Anm.
16	$5,3\ 10^{-4}$	$5,3\ 10^{-13}$	1,07	250 kp/cm², bis 70°C
20	$3,7\ 10^{-6}$	$2,8\ 10^{-16}$	1,20	100 kp/cm², bis 55°C
26	$3,2\ 10^{-3}$	$4,2\ 10^{-14}$	1,29	
17	$9,0\ 10^{-5}$	$1,6\ 10^{-8}$	0,44	
27	$8,8\ 10^{-4}$	$1,7\ 10^{-11}$	0,92	drucklos, bis 70°C

Bei Gegenüberstellung der unterschiedlich alkoxylierten Polymeren mit Benzoleinheiten ergibt sich auch in dieser Gruppe eine deutliche Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit mit wachsender Alkylkettenlänge : $\sigma_{298K} = 10^{-11}\ (-CH_3)^*\ -\ 10^{-13}\ (-C_8H_{17})\ -\ 10^{-16}\ (-C_{16}H_{33})\ \Omega^{-1}cm^{-1}$. Die Aktivierungsenergie E_A erhöht sich wie erwartet in der gleichen Reihenfolge : 0,95* — 1,07 — 1,20 eV.

*von G. Koßmehl beschrieben[39]

Das Polymere 27 mit 2-Hexadecoxy-p-phenylen-vinylen-2,5-thienylen-vinylen-Einheiten besitzt die Eigenschaft, bei geringer Druckanwendung zu zerfließen und mußte deshalb entgegen den Standardbedingungen druck-los vermessen werden. Da bei erhöhten Temperaturen bereits das Eigen-gewicht der Stahlelektrode die Probe zum zerfließen brachte, wurden die Elektrodenstempel waagerecht gelagert, um während der Messung eine konstante Schichtdicke zu gewährleisten. Die so ermittelte elektrische Leitfähigkeit betrug $\sigma_{298K} = 1,7 \cdot 10^{-11}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$.

4. Experimenteller Teil

Bei der spektroskopischen Charakterisierung der dargestellten Verbindungen und Polymeren wurde für den IR-Bereich ein Perkin-Elmer-257-Spektrometer eingesetzt, wobei alle Substanzen als KBr-Preßlinge vermessen wurden. Die Elektronenspektren wurden mit einem Beckmann DK-2A-Spektrometer aufgenommen. Bei der Datenangabe bedeutet (S) = Schulter. Zur Aufnahme aller ^{1}H-NMR-Spektren diente das 100 Mz-Gerät XL-100 der Firma Varian. Die massenspektroskopischen Daten wurden mit einem Varian-Mat-Massenspektrometer vom Typ CH-5-DF bei 70 eV bestimmt. In den meisten Fällen wurden über das Spektrometersystem 100 Massenlisten und Plotterspektren registriert. Durch peak-matching wurde in einigen Fällen bei Hochauflösung eine exakte Massenbestimmung durchgeführt. Bei den Daten sind die Intensitäten immer relativ zum Basispeak angegeben (J % B).

Die Elementaranalysen wurden zum größten Teil im mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der F.U. Berlin erstellt. Die Na-, P- und einige Halogen-Bestimmungen wurden von der Fa. R. Glier ausgeführt.

Die Schmelz-oder Erweichungspunkte wurden auf einer Kofler-Bank bestimmt und sind unkorrigiert.

Bei den thermoanalytischen Messungen der Polymeren wurde der Thermoanalyzer 2 der Fa. Mettler benutzt.

Die nach einem Programm von Prof. Dr. W. Broser durchgeführten HMO-Berechnungen erfolgten mit dem Computer CD-Cyber 72 der Fa. CDC-Control data im Rechenzentrum der F.U. Berlin.

2,5-Dimethylbenzochinon (1a)

61g (0,5mol) 2,5-Dimethylphenol wurden in einer warmen Lösung von 110g (2,75mol) NaOH in 600ml Wasser in einem 5-Liter Becherglas gelöst und die Lösung durch Zugabe von 400g Eis auf ca. 5°C gekühlt. Dazu wurde eine Suspension von diazotierter Sulfanilsäure (dargestellt aus 86,5g Sulfanilsäure) unter gutem Rühren hinzugegeben. Anschließend wurde ca. 1h ohne Kühlung stehengelassen.

Die rote Suspension der Azoverbindung wurde im 5-Liter Becherglas auf ca. 60°C erwärmt und mit 250g (1,2mol) technischem $Na_2S_2O_4$ portionsweise versetzt. Beim weiteren Erwärmen über 70°C trat eine spontane Entfärbung und nach längerem Rühren eine deutliche Aufhellung der gelben Suspension auf. Nach Abkühlen wurde der gelbe Niederschlag über eine Glasfritte (G 3) abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen.

Das rohe 2,5-Dimethyl-p-aminophenol wurde in ein 2-Liter Becherglas gespült, das eine 30°C warme Lösung aus 2g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ und 53ml HCl verd. (0,63mol konz. HCl und 750ml H_2O) enthält. Nachdem fast alles gelöst war, wurde mit 10g Aktivkohle bei Zimmertemperatur gerührt, abfiltriert und auf 1000ml aufgefüllt.

Nun wurden 5 Portionen dieser Lösung von jeweils 200ml in einem 1-Liter Dreihalskolben in Gegenwart einer Lösung aus 65g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ mit 10ml konz. HCl und 400ml Wasser einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das entstehende zitronengelbe Chinon kristallisierte bereits im Liebigkühler. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt (0,2g/ml) und mit Äther mehrmals extrahiert. Nach Trocknung mit Natriumsulfat wurde die Ätherlösung am Rotationsverdampfer eingedampft. Die vereinigten Produkte wurden i.V. bei 60°C über P_2O_5 getrocknet.
Zitronengelbe Nadeln vom Schmp 124°C (Lit. 123-125°C)[51].
Ausb. 60g (88% d.Th.).

2,5-Dimethylhydrochinon (1b)

60g (0,44mol) 1a wurden im 2-Liter Erlenmeyerkolben in 700ml Benzol gelöst und mit 1200ml Wasser versetzt. Portionsweise wurde mit insgesamt 120g technischem $Na_2S_2O_4$ unter gutem Rühren versetzt, wobei das

Hydrochinon sofort ausfällt. Dieses wurde abgesaugt und mehrfach mit Eiswasser gewaschen. Aus der benzolischen Lösung wurde durch Abziehen des Lösungsmittels eine weitere Menge Hydrochinon isoliert.
Die vereinigten Produkte wurden i.V. bei 70°C über P_2O_5 getrocknet und anschließend aus Xylol umkristallisiert. Weiße Kristalle vom Schmp 217-220°C (i.geschl.Rohr) (Lit.: 215-216)[95].
Ausb. 48 g (79% d.Th.).

2,5-Dioctoxy-p-xylol (2)

13,8g (0,1mol) 1b wurden in 150ml Natriumäthanolat-Lösung (5g Na in 150ml Äthanol) gelöst. Dazu wurden 38,6g (0,2mol) Octylbromid gegeben und nach Zugabe von ca. 20mg Kaliumjodid wurde etwa 7h lang unter Rückfluß im Ölbad erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde in Eis gegossen und der Niederschlag über eine Glasfritte (G4) abgesaugt, zweimal mit verdünnter NaOH und anschließend mit viel Wasser gewaschen.
Das Rohprodukt wurde zweimal aus Äthanol/Aktivkohle umkristallisiert und bei 60°C i.V. über P_2O_5 getrocknet. Weiße Nadeln vom Schmp 70-71°C.
Ausb.: 19g (52% d. Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 291 nm ($\log\varepsilon$=3,24)

MS (100°C): m/e 362 $(M)^+$ ($C_{24}H_{42}O_2$) (84); 363 $(M+1)^+$ (23); 250 $(M-C_8H_{16})^+$ (20); 139 $(363-2\ C_8H_{16})^+$ (12); 138 $(M-2\ C_8H_{16})^+$ (100); 137 $(250-C_8H_{17})^+$ (23); 109 $(138-CO,H)^+$ (3); 81 $(109-CO)^+$ (4).

NMR ($CDCl_3$): δ = 0,92 (t, 5 Hz, 6-H, CH_3); 1,36 (s, 20-H, CH_2); 1,80 (t, 5 Hz, 4-H, CH_2); 2,12 (s, 6-H, CH_3); 3,92 (t, 6Hz, 4-H, OCH_2); 6,67 (s, 2-H, arom.H)

$C_{24}H_{42}O_2$ (362.6) Ber. C 79,50 H 11,68
Gef. C 79,22 H 11,70

2,5-Dihexadecoxy-p-xylol (3)

20g (0,15mol) 1b wurden in 300ml Natriumäthanolat-Lösung (7,5g Na in 300ml Äthanol) gelöst. Nach Zugabe von 98g (0,32mol) Cetylbromid und ca. 20mg KJ wurde 10h am Rückfluß erhitzt. Die braune Reaktionslösung wurde wie bei 2 aufgearbeitet und zweimal aus Äthanol/Aktivkohle umkristallisiert (20g/l) und bei 60°C i.V. über P_2O_5 getrocknet.

Weiße Nadeln vom Schmp 89-92°C. Ausb.: 32g (36% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 292 nm ($\log\varepsilon$=3,45)

MS(400°C): m/e 587 $(M)^+$ ($C_{40}H_{74}O_2$) (100); 588 $(M+1)^+$ (44); 589 $(M+2)^+$ (10); 363 ($M-C_{16}H_{32}$) (12); 140 ($588-2\ C_{16}H_{32}$)$^+$ (13); 139 ($M-2\ C_{16}H_{33}$)$^+$ (61); 138 ($363-C_{16}H_{33}$)$^+$ (7).

NMR (CCl_4): δ=0,89 (6-H, CH_3); 1,25 (56-H, CH_2); 2,12 (6-H, CH_3); 3,82 (t; 4-H, OCH_2); 6,48 (s; 2-H, arom.H).

$C_{40}H_{74}O_2$ (587,0)	Ber.	C 81.84	H 12,71
	Gef.	C 81,50	H 12,43

2,5-Dihexadecoxytoluol (4)

24,9g (0,2mol) 2-Methyl-p-hydrochinon wurden in 350ml Natriumäthanolat-Lösung (15g Na in 350ml Äthanol) suspendiert. Nach Zugabe von 145g(0,47mol) Cetylbromid und ca.20mg KJ wurde 14h am Rückfluß erhitzt und weitere 12h bei Zimmertemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und hintereinander mit verdünnter NaOH, Wasser und kaltem Äthanol gewaschen. Das Rohprodukt wurde zweimal aus Äthanol umkristallisiert (Zugabe von $CHCl_3$, um Ausölen zu vermeiden) und anschließend aus Aceton. Weißes Pulver vom Schmp 57°C. Ausb.: 39g (34% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 293 nm ($\log\varepsilon$=3,49)

MS(40°C): m/e 573 $(M)^+$ ($C_{39}H_{72}O_2$) (33); 574 $(M+1)^+$ (16); 348 ($M-C_{16}H_{33}$)$^+$ (12); 279 ($348-C_5H_9$)(8); 207 ($M-C_{16}H_{33}$)$^+$ (12); 124 ($348-C_{16}H_{32}$)$^+$ (100)

NMR ($CDCl_3$): δ=0,88 (6-H, CH_3); 1,27 (56-H, CH_2); 2,20 (s; 3-H, CH_3) 3,88 (t; 4-H, OCH_2); 6,63-6,70 (3-H, arom.H).

$C_{39}H_{72}O_2$ (573,0)	Ber.	C 81,75	H 12,66
	Gef.	C 81,76	H 13,01

2-Hexadecoxy-p-xylol (5)

36,6g (0,3mol) 2-Hydroxy-p-xylol wurden in 400ml Natriumäthanolat-Lösung(15g Na in 400ml Äthanol) suspendiert. Nach Zugabe von 107g (0,35mol) Cetylbromid und ca.20mg KJ wurde 10h am Rückfluß erhitzt und weitere

12h bei Zimmertemperatur gerührt. Der feste Niederschlag wurde abgesaugt und wie bei 4 aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in ca. 250ml $CHCl_3$ gelöst, mit Aktivkohle aufgekocht, filtriert und mit 600ml Äthanol versetzt. Nach Zugabe von Wasser bis zur einsetzenden Fällung wurde die Lösung in den Kühlschrank gestellt. Nach Absaugen über eine Glasfritte (G4) wurde 8 Tage bei 40°C i.V. über P_2O_5 und Paraffin getrocknet. Weiße Nadeln vom Schmp 48°C .Ausb.: 34,5g (33% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 238 nm (log ε=3,37); 277 (3,32); 283 (3,29)

MS(80°C): m/e 346 $(M)^+$ ($C_{24}H_{42}O$)(100); 347 $(M+1)^+$ (50); 348 $(M+2)^+$ (7); 135 $(M-C_{15}H_{31})^+$ (11); 123 $(M-C_{16}H_{31})^+$ (73); 122 $(M-C_{16}H_{32})^+$ (98); 121 $(M-C_{16}H_{33})^+$ (19); 107 $(122-CH_3)^+$ (19); 105 $(122-OH)^+$ (10)

NMR ($CDCl_3$): δ=0,87 (3-H, CH_3); 1,27 (28-H, CH_2); 2,17 (s; 3-H, CH_3) 2,30 (s; 3-H, CH_3); 3,93 (t; 2-H, OCH_2); 6,60 (d; 2-H, arom.H); 6,95 (s; 1-H, arom.H).

$C_{24}H_{42}O$ (346,6)	Ber.	C 83,17 H 12,21
	Gef.	C 82,86 H 11,78

2,5-Dioctoxy-ω,ω'-dibrom-p-xylol (6)

10g (27,5mmol) 2 wurden in 50ml absol. CCl_4 gelöst und mit 10g (56mmol) frisch zubereitetem N-Bromsuccinimid (NBS) versetzt. Kurz nach Bestrahlung mit einer UV-Lampe setzte die Reaktion unter heftigem Aufschäumen der Lösung ein. Nach ca. einstündiger Bestrahlung wurde noch weitere 6h am Rückfluß erhitzt. Die noch heiße Lösung wurde vom festen Succinimid über einen Büchnertrichter abgesaugt. Das Bromid kristallisierte nach längerem Stehen im Kühlschrank aus und wurde zweimal aus Aceton umkristallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp 86-88°C. Ausb.: 4g (28% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 253 nm (log ε=3,90); 325 (3,72)

MS(140°C): m/e 520$(M)^+$ ($C_{24}H_{40}Br_2O_2$) (13); 440/442 $(M-HBr)^+$ (28); 441/443 $(M-Br)^+$ (18); 408 $(M-C_8H_{16})^+$ (8); 360 $(M-2Br)^+$(34); 328/330 $(440/442-C_8H_{16})^+$(20); 248 $(360-C_8H_{16})^+$(31); 136 $(248-C_8H_{16})^+$(100)

NMR ($CDCl_3$): δ = 0,88 (6-H, CH_3); 1,27 (24-H, CH_2); 4,00 (t; 4-H, OCH_2) 4,61 (s; 4-H, CH_2Br); 6,74 (s; 2-H, arom H.).

$C_{24}H_{40}Br_2O_2$ (520,4) Ber. C 55,39 H 7,75 Br 30,71
Gef. C 55,52 H 7,76 Br 30,93

2,5-Dihexadecoxy-ω, ω -dibrom-p-xylol (7)

35g (59,6mmol) 3 wurden in 250ml absol. CCl_4 gelöst und mit 22g (0,12mol) frisch zubereitetem NBS versetzt. Unter Rühren und Erwärmen der Lösung wurde ca. 30min mit einer UV-Lampe bestrahlt und anschließend 4h am Rückfluß erhitzt. Während dieser Zeit wurde die UV-Lampe mehrmals kurz eingeschaltet. Nach Aufarbeitung wie bei der Darstellung von 6 fiel nach längerer Zeit im Kühlschrank das gelbliche Rohprodukt aus. Dieses wurde zweimal aus CCl_4 umkristallisiert und ergab 30g eines weißen Pulvers, das uneinheitlich bei 85-100°C schmolz. Nach weiterem Umkristallisieren aus $CHCl_3$ wurde ein einheitlicher Schmelzpunkt beobachtet. Weiße Nadeln vom Schmp 101°C. Ausb.: 26g (59% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 252 nm ($\log\varepsilon$=3,94); 325 (3,75)

MS (190°C): m/e 744 $(M)^+$($C_{40}H_{72}Br_2O_2$) (21); 663/665 $(M-Br)^+$(73); 662/664 $(M-HBr)^+$(88); 584 $(M-2Br)^+$(100); 360 (584-$C_{16}H_{32}$)$^+$(6)

NMR ($CDCl_3$): δ = 0,88 (3-H, CH_3); 1,27 (56-H, CH_2); 3,98 (t; 4-H, OCH_2) 4,52 (s; 4-H, CH_2Br); 6,74 (s; 2-H, arom.H).

$C_{40}H_{72}Br_2O_2$ (744,8) Ber. C 64,50 H 9,74 Br 21,46
Gef. C 64,83 H 1o,13 Br 20,63

2,5-Dihexadecoxy-ω-bromtoluol (8)

25g (43,6mmol) 4 wurden in 200ml absol. CCl_4 gelöst und mit 8g (45mmol) frisch zubereitetem NBS versetzt. Die Lösung wurde unter Rühren erwärmt , 1,5h mit einer UV-Lampe bestrahlt und anschließend 2h am Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung wie bei der Darstellung von 6 wurden 18g Rohprodukt isoliert. Dieses wurde hintereinander aus $CHCl_3$ (mit Aceton nachwaschen) und Aceton umkristallisiert und anschließend i.V. bei 50°C über P_2O_5 getrocknet. Weiße Kristalle vom Schmp 67-68°C. Ausb.: 15g (53% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 310 nm ($\log \varepsilon = 3,59$)

MS(180°C): m/e 651/653 $(M)^+$ ($C_{39}H_{71}BrO_2$) (26); 572 (M-Br) (82); 426/428 (M-$C_{16}H_{32}$) (6/9); 347 (426/428 -Br)$^+$ (19); 202/204 (426/428-$C_{16}H_{32}$)$^+$ (22); 123 (202/204-Br)$^+$(90); 106 (123-OH)$^+$ (100)

NMR ($CDCl_3$): δ = 0,88 (6-H, CH_3); 2,26 (56-H, CH_2); 3,87 (t; 4-H, OCH_2); 4,52 (s; 2-H, CH_2Br); 6,78 (d; 2-H, arom.H); 6,9 (s; 1-H, arom.H)

$C_{39}H_{71}BrO_2$ (651,9)	Ber.	C 71,86	H 10,98 Br 12,26
	Gef.	C 72,15	H 11,17 Br 11,87

2-Hexadecoxy-ω, ω'-dibrom-p-xylol (9)

22g (63,5mmol) 5 wurden in 200ml absol. CCl_4 unter Rühren gelöst und mit 22g(127mmol) frisch zubereitetem NBS versetzt. Die Lösung wurde leicht erwärmt und ca. 30min mit einer UV-Lampe bestrahlt und anschliessend 2,5h am Rückfluß erhitzt. Während dieser Zeit wurde die UV-Lampe mehrmals kurz eingeschaltet. Nach Aufarbeitung wie bei der Darstellung von 6 wurden 19g Rohprodukt isoliert. Dieses wurde aus CCl_4 (Kälte) umkristallisiert und mit Aceton mehrfach gewaschen; anschließend bei 50°C über P_2O_5/Paraffin i.V. längere Zeit getrocknet.

Weiße Kristalle vom Schmp 70-71°C. Ausb.: 16g (50% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 253 nm ($\log \varepsilon = 4,04$); 301 (3,72)

MS (120°C): m/e 504 $(M)^+$ ($C_{24}H_{40}Br_2O$) (1); 423/425 (M-Br)$^+$ (15); 344 (M-2 Br)$^+$ (3); 343 (M-2Br, H)$^+$ (34); 199/201 (423/425-$C_{16}H_{33}$)$^+$ (19); 135 (345-$C_{15}H_{30}$)$^+$ (15); 120 (199/201-Br)$^+$ (78)

NMR ($CDCl_3$): δ = 0,86 (3-H, CH_3); 1,25 (28-H, CH_2); 4,02 (t; 2-H, OCH_2); 4,41 (s; 2-H, CH_2Br); 4,50 (s; 2-H, CH_2Br); 6,87 (d; 2-H, arom.H); 7,2 (s; 1-H).

$C_{24}H_{40}Br_2O$ (504,4)	Ber.	C 57,15	H 7,99 Br 31,68
	Gef.	C 56,96	H 7,91 Br 31,44

Aus der Mutterlauge konnten nach Abziehen des CCl_4 16g eines leicht kristallisierenden Öls isoliert werden. Dieses besteht, wie die MS-Analyse zeigt, aus dem Ausgangsprodukt, dem Monobrom- und dem Dibromderivat.

2,5-Dioctoxy-1,4-bis(triphenylphosphoniomethyl)-benzol-dibromid (10)

2,1g (4mmol) 6 wurden zusammen mit 3,6g (14mmol) überschüssigem Triphenylphosphin (TPP) in 55ml absol. Äthanol gelöst und 8h unter Stickstoff bei Rückfluß im Ölbad auf ca. 90°C erhitzt. Nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde unter Rühren mit 130ml Äther versetzt, wobei sich ein gelbes Öl ausschied, das nach längerer Zeit fest wurde. Nach Abdekantieren wurde das klebrige Produkt mit THF ausgekocht. In der Kälte fiel nach längerem Stehen ein weißes feinkristallines Produkt aus, welches bei 100°C i.V. über Paraffin getrocknet wurde.

Schmp 215-220°C. Ausbeute: 3,1g (74% d.Th.). λ_{max} 320 (3,86)

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 261 nm ($\log\varepsilon$=3,98); 267 (4,01); 274 (3,94)

NMR ($CDCl_3$): δ = 0,87 (6-H, CH_3); 1,27 (24-H, CH_2); 3,05 (t; 4-H, OCH_2); 5,37 (d, 14Hz, 4-H, PCH_2); 6,75 (s; 2-H, arom.H); 7.7 (30-H, arom.H).

$C_{60}H_{70}Br_2O_2P_2$ (1045,0)	Ber.	C 68,95	H 6,75	Br 15,29	P 5,93
	Gef.	C 68,51	H 6,76	Br 15,72	P 6,02

2,5-Dihexadecoxy-1,4-bis(triphenylphosphoniomethyl)-benzol-dibromid (11)

5g (6,7mmol) 7 wurden zusammen mit 4,5g (17mmol) überschüssigem TPP in 30ml absol. DMF gelöst und 9h lang bei Rühren unter Stickstoff im Ölbad auf ca. 100°C erhitzt. Die Lösung wurde nach dem Abkühlen in 700ml Äther gegossen und der entstandene Niederschlag abzentrifugiert, wobei das abdekantierte Lösungsmittel mehrfach durch Äther ersetzt wurde. Nach Lösen in Äthanol wurde erneut mit Äther ausgefällt und zentrifugiert. Dann wurde in Äthanol aufgenommen und am Rotationsverdampfer eingeengt. Das zurückbleibende Öl konnte durch Zugabe von flüssigem Stickstoff zum Kristallisieren gebracht werden. Bei 60°C wurde i.V. über P_2O_5 längere Zeit getrocknet.

Farblose Blättchen vom Schmp 85°C, die über 150°C wieder fest werden und bei 188°C erneut schmelzen. Ausb.: 6,5g (71% d.Th.) mit Kristallalkoh.

Elektronenspektrum $CHCl_3$): 262 (3,97); 269 (3,99); 276 (3,93); 321 (3,84)

NMR ($CDCl_3$): δ = 0,78 (6-H, CH_3); 1,27 (56-H, CH_2); 3,05 (t, 4-H, OCH_2); 5,33 (d, 14Hz; 4-H, PCH_2); 6,75 (s; 2-H, arom.H); 7,7 (30-H, arom.H)

$C_{76}H_{102}Br_2O_2P_2 \cdot 2\ C_2H_5OH$ (1361,6)

Ber. C 70,57 H 8,44 Br 11,73 P 4,55

Gef. C 70,64 H 8,29 Br 12,09 P 4,93

Variante zur Darstellung von (11)

0,6g (0,81mmol) 7 wurden mit 0,5g (1,9mmol) TPP gut im Mörser verrieben und im evakuierten 100ml Kolben 12h lang auf 120°C erhitzt. Der erstarrte Schmelzkuchen wurde über Nacht auf einem Magnetrührer mit 70ml Äther gerührt. Das unlösliche weiße Pulver wurde über eine Glasfritte (G 4) abgesaugt, mehrfach mit Äther gewaschen und anschließend bei 70°C i.V. über Paraffin längere Zeit getrocknet. Weißes Pulver vom Schmp 182°C. Ausb.: 0,9g (89% d.Th.).

$C_{76}H_{102}Br_2O_2P_2$ (1269,4) Ber. C 71,91 H 8,10 Br 12,59 P 4,88

Gef. C 71,22 H 8,13 Br 11,81 P 4,82

2,5-Dihexadecoxy-1-triphenylphosphoniomethyl-benzol-bromid (12)

0,6g (0,92mmol) 8 wurden mit 0,25g (0,95mmol)TPP gut im Mörser verrieben und im evakuierten 100ml Kolben 12h lang auf 120°C erhitzt. Da der Schmelzkuchen in Äther löslich war und auch aus keinem der üblichen Lösungsmittel umgefällt oder umkristallisiert werden konnte, wurde das Rohprodukt mit Erfolg in die verschiedenen Aldehydkondensationen eingesetzt.

NMR ($CDCl_3$): δ = 0,87 (6-H, CH_3); 1,27 (56-H, CH_2); 3,3 (t; 2-H, OCH_2); 3,65 (t; 2-H, OCH_2); 5,75 (d, 14Hz; 4-H, PCH_2); die restlichen Signale sind unsicher.

2-Hexadecoxy-1,4-bis(triphenylphosphoniomethyl)-benzol-dibromid (13)

1g (1,98mmol) 9 wurden mit 1,4g (5,34mmol) überschüssigem TPP gut im Mörser verrieben und im evakuierten 100ml Kolben 12h lang auf 120°C erhitzt. Der erstarrte Schmelzkuchen wurde wie bei der variierten Darstellung zu 11 aufgearbeitet und bei 100°C i.V. über Paraffin getrocknet. Weißes Pulver vom Schmp 268-273°C. Ausb.: 1,8g (88% d.Th.). Ein Teil des Produktes wurde mit Dioxan ausgekocht und ergab einen

Schmelzpunkt von 265-275°C. [295 (3,83)

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 262 nm (log ε=3,99); 269 (4,03); 276 (4,00)

NMR ($CDCl_3$): δ=0,89 (3-H, CH_3); 1,29 (28-H, CH_2); 3,07 (t; 2-H, OCH_2); 5,32 (d,14Hz; 4-H, PCH_2); 6,77 (d; 2-H,arom.H); 7,18 (s; 1-H, arom.H); 7,5-7,7 (30-H, arom.H).

$C_{60}H_{70}Br_2P_2O$ (1029,0)	Ber.	C 70,04 H 6,86 Br 15,53 P 6,02
mit Äther behandelt:	Gef.	C 69,80 H 7,04 Br 15,48 P 6,04
mit Äther und Dioxan behandelt :	Gef.	C 69,52 H 6,89 Br 15,24 P 5,90

2,5-Dioctoxy-1,4-distyryl-benzol (14)

0,52g (0,5mmol) 10 wurden zusammen mit 0,1g (1mmol)Benzaldehyd in 20ml absol.Äthanol gelöst.Die Lösung wurde unter Stickstoff auf ca. 35°C erwärmt und mit 6ml einer etwa 0,44n Litiumäthanolatlösung versetzt.Nach etwa 1h schied sich aus der gelbgrün fluoreszierenden Lösung ein gelbes Produkt aus .Unter Rückfluß wurde weitere 10h gerührt, das sattgelbe Produkt abfiltriert und mit kaltem Methanol gut gewaschen. Das Rohprodukt vom Schmelzbereich 75-100°C wurde 10h lang in absol. Benzol mit einer katalytischen Menge Jod zum all-trans-Isomeren umgelagert und dann zweimal aus Äthanol umkristallisiert.Trocknung bei 80°C i.V. über P_2O_5.Sattgelbe Nadeln vom Schmp 105-106°C. Ausb.: 0,17g (63% d.Th.).

Elektronenspektrum (Benzol): 323 (log ε=4,36), 389 nm (log =4,53)

MS(330°C): m/e 539 $(M)^+$ ($C_{38}H_{50}O_2$) (100); 540 $(M+1)^+$ (42); 462 $(M-C_6H_5)^+$ (13); 448 $(M-C_7H_7)^+$ (32); 426 $(M-C_8H_{17})^+$ (11); 313 $(M-2C_8H_{17})^+$ (29); 224 (448-2 C_8H_{16}) (28).

NMR (CCl_4): δ=0,89 (t; 6-H, CH_3); 1,32 (24-H, CH_2); 4,01 (4-H, OCH_2); 6,9-7,5 (16-H, 4 olefin.H+12 arom.H).

$C_{38}H_{50}O_2$ (538,8)	Ber.	C 84,71 H 9,35
	Gef.	C 84,49 H 9,36

2,5-Dioctoxy-p-bis(2-thienyl-vinyl)-benzol (15)

0,52g (0,5mmol) 10 wurden zusammen mit 0,15g (1,3mmol) überschüs-

sigem 2-Thiophencarbaldehyd in 30ml absol. Benzol bei Rühren unter Stickstoff gelöst. Nach Zugabe von 0,5g (4,5mmol) zuvor bei 80°C i.V. über P_2O_5 getrocknetem Kalium-tert -butanolat wurde unter Rückfluß zum Sieden gebracht. Nach 6h wurde weitere 12h bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wurde die Lösung heiß von festen Rückständen abfiltriert. Nach Abziehen von Benzol wurde der gelbe Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Das Rohprodukt vom Schmelzbereich 56-80°C wurde 10h lang in absol. Benzol mit einer katalytischen Menge Jod zum all-trans-Isomeren umgelagert, aus Äthanol umkristallisiert und bei 60°C i.V. über P_2O_5 getrocknet. Gelbe Kristalle vom Schmp 83°C. Ausb.: 0,19g (69% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 406 ($\log \varepsilon = 4,60$)

MS (150°C): m/e 551 $(M)^+$ ($C_{34}H_{46}O_2S_2$) (100); 552 $(M+1)^+$ (40); 481 $(M-C_3H_2S)^+$ (23); 455 $(M-C_5H_4S)^+$ (38); 438 $(M-C_8H_{17})$; 325 $(M-2\,C_8H_{17})^+$ (7)

NMR ($CDCl_3$): δ = 0,87 (6-H, CH_3); 1,28 (24-H, CH_2); 4,02 (4-H, OCH_2) 7,0-7,26 (12-H, 4 olefin. + 8arom.H).

$C_{34}H_{46}O_2S_2$ (550,9)	Ber.	C 74,13	H 8,42
	Gef.	C 74,34	H 8,45

Poly(2,5-dioctoxy-p-phenylen-vinylen-p-phenylen-vinylen) (16)

1,017g (0,97mmol) 10 wurden zusammen mit 0,131g (0,97mmol) sublim. Terephthalaldehyd unter Rühren in 30ml absol. Benzol gelöst. Unter Stickstoff wurde auf 60°C erwärmt und mit 0,3g (2,7mmol) K-tert Butanolat versetzt. Die zunächst rote Lösung wurde am Rückfluß erhitzt und nach ca. 5h erneut mit 0,2g Base versetzt. Nach insgesamt 17h wurde die noch heiße, orangefarbene Lösung filtriert und mit 50ml Äthanol versetzt. Im Kühlschrank fiel ein voluminöser orangefarbener Niederschlag, der über eine Glasfritte (G3) abgesaugt und mehrfach mit heißem Äthanol gewaschen wurde. Nach Trocknung bei 80°C i.V. über P_2O_5 wurden 400mg eines orangefarbenen Produkts erhalten, das bei 230°C zu erweichen beginnt. Nach 12 stündigem Umlagern in absol. Benzol mit einer katalytischen Menge Jod wurde mit Äthanol gefällt und wie vorher be-

schrieben aufgearbeitet und getrocknet. Orangefarbener, duktiler Feststoff, der ab 245°C erweicht, ohne bis 350°C völlig zu schmelzen.
Ausb.: 350mg (78% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 465 nm(breit)

$(C_{32}H_{44}O_2)_n$ $(460,7)_n$ Ber. C 83,43 H 9,63
Gef. C 71,83 H 8,43

Poly(2,5-dioctoxy-p-phenylen-vinylen-2,5-thienylen-vinylen) (17)

1,3g (1,24mmol) 10 wurden zusammen mit 174,4mg (1,24mmol) frisch sublimiertem 2,5-Thiophendicarbaldehyd unter Rühren in 50ml absol. Benzol gelöst. Unter Stickstoff wurde auf 60°C erwärmt und mit 0,4mg (3,6mmol) K-tert -Butanolat(bei 80°C i.V. über P_2O_5 getrocknet) versetzt. Die zunächst tiefrote Lösung wurde am Rückfluß erhitzt und nach ca. 5h erneut mit 0,2g Base versetzt. Nach insgesamt 17h wurde die noch heiße dunkelrote Lösung filtriert, Benzol abgezogen und der rote Rückstand (0,4g) mit Äthanol ausgekocht. Nach Abfiltrieren wurde der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und das Polymere mit 2l Aceton in der Kälte ausgefällt. Der schmierige Rückstand wurde auf einer Glasfritte (G4) gesammelt und 30h lang bei 50°C i.V. über P_2O_5/Paraffin getrocknet. Anschließend wurde der Rückstand auf der Fritte mit heißem absol. Benzol gelöst und mit einer katalytischen Menge Jod 48h umgelagert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bildete sich ein fester Film, der nach Zugabe von flüssigem Stickstoff in dunkelrote Schuppen zerfiel. Längeres Trocknen bei 100°C i.V. über Paraffin ergab dunkelrote Schuppen die bis 340°C nicht schmelzen und in Benzol oder $CHCl_3$ kaum noch löslich sind.
Ausb.:250mg (43 % d.Th.).

Elektronenspektrum (KBr): 480 und 570 nm (S)

$(C_{30}H_{42}O_2S)_n$ $(466,7)_n$ Ber. C 77,20 H 9,07
Gef. C 75,34 H 9,59

Das Filtrat der Benzol/Aceton Fällung wurde eingeengt und ergab nach Umlagerung 120mg einer $CHCl_3$-löslichen Oligomerenfraktion, die nicht näher untersucht wurde.

2,5-Dihexadecoxy-1,4-distyrylbenzol (18)

1,27g (0,93mmol) 11 wurden mit 0,2g (2mmol) Benzaldehyd (frisch destilliert) in 40ml absol. Äthanol unter Rühren gelöst. Unter Stickstoff wurde auf ca. 60°C erwärmt und mit 6ml 0,44 n Lithiumäthanolatlösung versetzt. Nach etwa 15min fiel aus der gelben Lösung ein zitronengelber Niederschlag aus. Unter Rückfluß wurde weitere 10h gerührt, das gelbe Produkt kalt abfiltriert und mit kaltem Äthanol gut gewaschen. Das Rohprodukt mit dem Schmelzbereich 52-85°C wurde 12h lang in absol. Benzol mit einer katalytischen Menge Jod umgelagert und aus Äthanol umkristallisiert. Trocknung bei 70°C i.V. über P_2O_5. Gelbe Nadeln vom Schmp 88-89°C. Ausb.: 0,39g (55% d.Th.).

Elektronenspektrum (Benzol): 323 ($\log\varepsilon$=4,38), 389 nm ($\log\varepsilon$=4,53)

MS (315°C): m/e 763 $(M)^+$($C_{54}H_{82}O_2$)(100); 764 $(M+1)^+$(66); 765 $(M+2)^+$ (14); 538 $(M-C_{16}H_{33})^+$(12); 513 $(M-2C_{16}H_{33})^+$(29); 484 (513-CO,H)$^+$(4); 224 $(C_{16}H_{32})^+$(2).

NMR(CCl_4): identisch mit dem Spektrum von 14

$C_{54}H_{82}O_2$ (763,3)	Ber.	C 84,89	H 10,83
	Gef.	C 85,24	H 10,75

1,4-Bis(2,5-dihexadecoxystyryl)-benzol (19)

0,2g (1,5mmol) Terephthalaldehyd wurden mit 3g des rohen Produktes 12 in 40ml absol. Benzol unter Stickstoff gelöst. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und mit 0,4g (3,6mmol) K-tert-Butanolat (bei 80°C i.V. über P_2O_5 getrocknet) versetzt. Die zunächst orangefarbene Lösung wurde 7h am Rückfluß gekocht und weitere 12h bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wurde die Lösung heiß filtriert und der Rückstand nach Abziehen des Benzol am Rotationsverdampfer aus Äthanol umkristallisiert. Das Rohprodukt vom Schmelzbereich 50-89°C wurde 12h lang in absol. Benzol mit einer katalytischen Menge Jod umgelagert, zweimal aus Benzol/Äthanol (1:1) umkristallisiert und bei 60°C i.V. über P_2O_5/Paraffin getrocknet. Zitronengelbe Mikrokristalle vom Schmp 89-93°C. Ausb.: 1g (54% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 318 nm ($\log\varepsilon$=4,28), 377nm ($\log\varepsilon$=4,62)

MS (300°C): m/e 1244 $(M)^+(C_{86}H_{146}O_4)$ (1); 1020 $(M-C_{16}H_{32})^+$(4); 796 $(M-2C_{16}H_{32})^+$(18); 794 $(M-2C_{16}H_{33})^+$(14); 768 $(796-CO)^+$(5); 766 $(794-CO)^+$(5); 572 $(M-3C_{16}H_{32})^+$(100)

NMR ($CDCl_3$): δ=0,9 (12-H, CH_3); 1,3 (112-H, CH_2); 3,99 (t; 8-H, OCH_2); 6,8-7,5 (14-H, 4 olefin.H + 10 arom.H).

$C_{86}H_{146}O_4$	(1244,1)	Ber.	C 83,03 H 11,83
		Gef.	C 82,68 H 11,57

Poly(2,5-dihexadecoxy-p-phenylen-vinylen-p-phenylen-vinylen) (20)

2,1580g (1,7mmol) 11a wurden zusammen mit 0,2280g (1,7mmol) Terephthalaldehyd und 0,5g (4,5mmol) K-tert -Butanolat(bei 80°C i.V. über P_2O_5 getrocknet) in 50ml absol. Benzol,wie bei der Darstellung von 16 beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet.Dabei wurden 0,9g orangefarbenes Rohprodukt mit dem Schmelzbereich 78-120°C erhalten. Nach Umlagerung wurde Benzol abgezogen und der Rückstand durch Auskochen mit Äthanol/$CHCl_3$ (40:1) von oligomeren Anteilen befreit. Trocknung bei 65°C über P_2O_5/Paraffin. Orangefarbener Feststoff vom Schmelzbereich 78-140°C.Ausb.: 0,8g (69% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 455nm (breit)

$(C_{48}H_{76}O_2)_n$	$(685,1)_n$	Ber.	C 84,15 H 11,18
		Gef.	C 82,59 H 11,27

2,5-Dihexadecoxy-1,4-bis(2-thienyl-vinyl)-benzol (21)

1,5g (1,18mmol) 11a wurden zusammen mit 0,26g (2,26mmol) frisch destilliertem 2-Thiophencarbaldehyd in 40ml absol.Äthanol gelöst.Bei Rühren wurde unter Stickstoff auf ca.60°C erwärmt und mit 0,3g (2,7mmol) K-tert -Butanolat (bei 80°C i.V. über P_2O_5 getrocknet) versetzt.Unter Rückfluß wurde 10h gerührt,das intensiv gelb gefärbte Produkt kalt abfiltriert, mit wässrigem Methanol gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert und bei 40°C längere Zeit i.V. über P_2O_5 getrocknet.Dieses Produkt (0,85g) mit dem Schmelzbereich 52-76°C wurde 12h lang in absol. Benzol mit einer katalytischen Menge Jod umgelagert und nach Abziehen des Lösungsmittels aus Äthanol umkristallisiert.Trocknung bei 70°C

i.V. über P_2O_5. Schwach orangefarbene Mikrokristalle vom Schmp 86-87°C. Ausb.: 0,8g (88% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 347 ($\log\varepsilon$=4,29); 406 nm ($\log\varepsilon$=4,63).

MS (150°C): m/e 775 $(M)^+$($C_{50}H_{78}O_2S_2$) (7); 776 $(M+1)^+$(4); 777 $(M+2)^+$ (2); 355 $(M-2C_{15}H_{30})^+$(7); 308 $(355-S-CH_3)^+$(17); 250 $(308-C_2H_2S)^+$(46); 234 $(250-O)^+$(100).

NMR($CDCl_3$): δ=0,88 (6-H, CH_3); 1,26 (56-H, CH_2); 4,02 (4-H, OCH_2) 7,0-7,25 (12-H, 4 olefin.H + 8 arom.H).

$C_{50}H_{78}O_2S_2$ (775,3)	Ber.	C 77,46	H 10,14 S 8,27
	Gef.	C 77,26	H 10,18 S 8,64

2,5-Bis(2,5-dihexadecoxystyryl)-thiophen (22)

0,21g (1,5mmol) sublimierter 2,5-Thiophendicarbaldehyd wurde mit 3g des rohen Produktes 12 in 40ml absol. Benzol unter Stickstoff gelöst und wie bei der Darstellung von 19 mit 0,6g (5,4mmol) Base umgesetzt und aufgearbeitet. Nach Abziehen des Benzol wurde zweimal aus Aceton (Kälte) umkristallisiert, wobei 1,4 g gelbes Pulver mit dem Schmelzbereich 57-63°C erhalten wurde. Nach Trocknung bei 50°C i.V. über P_2O_5 wurde umgelagert und aus Aceton umkristallisiert. Ockerfarbene Mikrokristalle vom Schmp 63-67°C. Ausb.:1,1g (59% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 272 ($\log\varepsilon$=4,07); 416 ($\log\varepsilon$=4,57); 440nm (S) ($\log\varepsilon$=4,42).

MS(300°C): m/e 1250 $(M)^+$($C_{84}H_{144}O_4S$) (1); 1218 $(M-S)^+$(1); 1137 $(M-C_8H_{17})^+$(2); 993 $(M-S-C_{16}H_{33})^+$(7); 992 $(M-SH-C_{16}H_{33})^+$(6); 880 $(993-C_8H_{17})^+$(6); 852 $(992-CO-C_8H_{16})^+$(81); 802 $(M-2C_{16}H_{32})^+$(67); 770 $(802-S)^+$ (100). NMR(CCl_4) δ= 0,88 (12-H, CH_3); 1,27 (112-H, CH_2); 3,92 (q; 5Hz, 8-H, OCH_2); 6,66-7,14 (12-H, 4 olefin. + 8 arom.H).

$C_{84}H_{144}O_4S$ (1250,1)	Ber.	C 80,71	H 11,61 S 2,56
	Gef.	C 81,09	H 11,20 S 2,53

2,5-Dihexadecoxy-1,4-bis(5-formyl-2-thienyl-vinyl)-benzol (23)

4,5g (3,54mmol) 11a wurden mit 1,6g (8mmol) frisch destilliertem

2-Thiophencarbaldehyd-5-carbaldehyddiäthylacetal in 100ml absol. Äthanol gelöst. Bei Rühren unter Stickstoff wurde auf ca. 60°C erwärmt und mit 1g (8,9mmol) getrocknetem K-tert -Butanolat versetzt. Unter Rückfluß wurde 7h erhitzt und weitere 12h bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Abziehen des Alkohols wurde in Äther aufgenommen und vom Ungelösten abfiltriert. Der Äther wurde abgezogen und der feste, rote Rückstand in einem Gemisch aus 120ml Äthanol und 25ml $CHCl_3$ aufgenommen. Nach Zugabe von 12ml 5% iger HCl wurde 30min am Rückfluß erhitzt. Nach längerem Stehen im Kühlschrank wurde das rotbraune Produkt über eine Glasfritte (G4) abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Nach Trocknung bei 60°C i.V. über P_2O_5 wurde 15h lang in absol. Benzol mit einer katalytischen Menge Jod umgelagert.

Nach dem Abziehen von Benzol wurde das ölige Produkt 2h mit Äthanol ausgekocht. Im Kühlschrank fiel ein festes, amorphes Pulver aus, das bei 70°C i.V. über P_2O_5 getrocknet wurde. Rotbraunes Pulver vom Schmp 104-105°C. Ausb.: 1,6g (54% d.Th., bezogen auf eingesetztes Wittigsalz)

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 365 ($\log\varepsilon$=4,32); 455 nm ($\log\varepsilon$=4,67).

MS(240°C): m/e 831 $(M)^+$ ($C_{52}H_{78}O_4S_2$)(51); 832 $(M+1)^+$(30); 833$(M+2)^+$ (13); 733 $(M-C_7H_{14})^+$(19); 708 $(M-C_6H_3OS)^+$(100); 606 $(M-C_{16}H_{33})^+$(5); 381 $(M-2\ C_{16}H_{33})^+$(4).

NMR($CDCl_3$): δ=0,88 (6-H, CH_3); 1,26 (56-H, CH_2); 4,04 (t; 4-H, OCH_2); 7,02 -7,62 (12-H, 4 olefin. + 8 arom.H); 9,82 (s; 2-H, CHO).

$C_{52}H_{78}O_4S_2$ (831,3)	Ber.	C 75,13	H 9,46 S 7,71
	Gef.	C 74,93	H 9,54 S 7,58

2,5-Dihexadecoxy-1,4-bis [5-(2,5-dihexadecoxystyryl)-2-thienylvinyl]-benzol (24)

0,7g (0,84mmol) 23 wurden mit 1,7g des rohen Produktes 12 unter Stickstoff in 40ml absol. Benzol gelöst. Bei ca. 60°C wurde mit 0,3g (2,7 mmol) getrocknetem K-tert -Butanolat versetzt und 8h unter Rückfluß erhitzt. Die noch heiße Lösung wurde von festen Rückständen abfiltriert und auf etwa 20ml eingeengt. Nach mehrwöchigem Stehen konnten 0,8g

eines festen,roten Produktes vom Schmp 92-97°C isoliert werden. Dieses wurde 12h in absol. Benzol mit einer katalytischen Menge Jod umgelagert und bei 70°C i.V. über Paraffin getrocknet. Rotes Pulver vom Schmp 96-98°C . Ausb.: 0,7g (43% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 472 ($\log\varepsilon$=4,92); 500 nm (S) ($\log\varepsilon$=4,81)

NMR ($CDCl_3$): δ =0,85 (18-H, CH_3); 1,24 (168-H, CH_2); 3,84 (12H, OCH_2); 6,9-7,05 (20-H, 8 olefin. + 12 arom. H).

$C_{130}H_{218}O_6S_2$ (1941,3)	Ber.	C 80,43	H 11,32 S 3,30
	Gef.	C 80,13	H 11,14 S 3,22

2-Hexadecoxy-1,4-bis (2-thienylvinyl)-benzol (25)

4g (3,89mmol) 13 wurden mit 1g (8,9mmol) frisch destilliertem 2-Thiophencarbaldehyd in 90ml absol. Benzol suspendiert. Nach Zugabe von 1g (9mmol) getrocknetem K-tert-Butanolat wurde,wie bei der Darstellung von 15 beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Umkristallisieren des Rohprodukts aus Äthanol ergab 1g quittegelbes Pulver, das nach Trocknung bei 70°C i.V. über P_2O_5 einen Schmelzbereich von 85-95°C aufweist. Durch Zugabe von Wasser zum äthanolischen Filtrat konnten weitere 0,7g öliges Produkt erhalten werden, das im Dünnschichtchromatogramm und im IR-und Elektronenspektrum mit der ersten Fraktion übereinstimmt. Die vereinigten Fraktionen wurden in absol. Benzol mit einer katalytischen Menge Jod umgelagert. Gelbgrünes Pulver vom Schmp 92-95°C. Ausb.:1,6g (77% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 388 nm ($\log\varepsilon$=4,68).

MS(180°C): m/e 535 $(M)^+$ ($C_{34}H_{46}OS_2$) (100); 465 $(M-C_3H_2S)^+$ (33); 439 $(M-C_5H_4S)^+$ (98); 310 $(M-C_{16}H_{33})^+$ (25); 282 $(310-CO)^+$ (3); 242 $(465-C_{16}H_{31})^+$ (15); 216 $(439-C_{16}H_{31})^+$ (43); 107 $(C_6H_3S)^+$ (38).

NMR ($CDCl_3$): δ = 0,88 (3-H, CH_3); 1,27 (28-H, CH_2); 4,05 (t; 6Hz, 2-H, OCH_2); 6,82-7,5 (13-H, 4 olefin. + 9 arom. H).

$C_{34}H_{46}OS_2$ (534,9)	Ber.	C 76,35	H 8,67 S 11,99
	Gef.	C 76,66	H 8,62 S 12,03

Poly(2,5-dihexadecoxy-p-phenylen-vinylen-2,5-thienylen-vinylen) (26)

2,5388g (2mmol) 11 wurden mit 0,2803g (2mmol) sublimiertem 2,5-Thiophendicarbaldehyd unter Stickstoff in 50ml absol. Benzol gelöst und nach Zugabe von insgesamt 0,45g (4mmol) getrocknetem K-tert-Butanolat, wie bei der Darstellung von 17 beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Das mit Äthanol ausgekochte Rohprodukt wurde in wenig $CHCl_3$ aufgenommen, in der Kälte mit 2l Aceton ausgefällt, über eine Glasfritte (G4) abgesaugt und mit Aceton gut gewaschen. Nach längerem Trocknen bei 50°C i.V. über P_2O_5 wurde das ölige Polymere in absol. Benzol mit einer katalytischen Menge Jod umgelagert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bildete sich ein fester Film, der mit flüssigem Stickstoff versetzt wurde und dabei in metallisch glänzende rotbraune Schuppen zerfiel. Längere Trocknung bei 75°C i.V. über Paraffin ergab rotbraune Schuppen vom Schmp 105-107°C. Ausb.: 1g (72% d. Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 515 (log ε = 5,39); 584 nm (S) (log ε = 5,31)

$(C_{46}H_{74}O_2S)_n$ $(691,17)_n$ Ber. C 79,94 H 10,79 S 4,64

Gef. C 80,07 H 10,86 S 5,33

Die dampfdruckosmometrische Molekulargewichtsbestimmung in $CHCl_3$ ergab ein mittleres Molekulargewicht von 4800. Daraus errechnet sich ein mittleres n von 7 Einheiten.

Poly(2-hexadecoxy-p-phenylen-vinylen-2,5-thienylen-vinylen) (27)

2,2797g (2,22mmol) 13 wurden mit 0,3107g (2,22mmol) sublimiertem 2,5-Thiophendicarbaldehyd in 70ml absol. Benzol unter Stickstoff suspendiert. Nach Zugabe von insgesamt 1g (9mmol) getrocknetem K-tert.-Butanolat wurde, wie bei der Darstellung von 17 beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Dabei färbte sich die zunächst gelbe Lösung rasch tiefrot. Nach dreimaligem Auskochen des öligen Rohproduktes mit Äthanol wurde der Rückstand bei 80°C i.V. über P_2O_5 getrocknet und dann in absol. Benzol mit einer katalytischen Menge Jod 50h umgelagert. Nach Abziehen des Benzol wurde das Polymere (0,7g) in ca. 5ml gelöst und in der Kälte mit 1,5 l Methanol wieder ausgefällt. Nach Absaugen über eine Glasfritte(G4) wurde diese Fraktion mehrere Tage lang bei 60°C und 0,2 Torr

über P_2O_5/Paraffin getrocknet. Dunkelrote, wachsweiche Schuppen, die ab 75°C erweichen und über 150°C eine zähe rote Schmelze geben. Ausb.: 0,4g (40% d. Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 480 nm (breit) ($\log \varepsilon = 4,7$)

$(C_{30}H_{42}OS)_n$ $(450,7)_n$ Ber. C 79,94 H 9,39 S 7,11
Gef. C 79,03 H 9,40 S 6,68

Die dampfdruckosmometrische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab ein mittleres Molekulargewicht von 3000. Daraus errechnet sich ein mittleres n von ca. 7 Einheiten.

0,2g dieser Fraktion wurden in 5ml $CHCl_3$ gelöst und in der Kälte mit 1 l Aceton wieder ausgefällt. Analog zur oben beschriebenen Aufarbeitung wurden 0,1g einer dunkelroten Fraktion erhalten, die bei 98°C erweicht und bei der dampfdruckosmometrischen Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ein mittleres Molekulargewicht von 6800 ergibt. Daraus errechnet sich ein mittleres n von 15 Einheiten.

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 488 nm

3,7-Dimethyl-1,2,5,6-tetrahydro-1,4,5,8-tetraaza-2,6-anthrachinon (28)

10g (35,2mmol) 1,2,4,5-Tetraaminobenzol · 4 HCl wurden in einem Erlenmeyerkolben auf einem Magnetrührer in 350ml Wasser bei etwa 70°C gelöst und mit 8g (91mmol) überschüssiger Brenztraubensäure versetzt. Die zunächst tiefrote Lösung färbte sich rasch heller, bis ein orange-gelber Niederschlag ausfiel. Danach wurde 1 h lang bei etwa 80°C weitergerührt und anschließend mit 5,6g (0,14mol) Natriumhydroxyd in 50ml Wasser versetzt, um die entstandene Salzsäure zu neutralisieren. Der nun gelbe Ansatz wurde weitere 12h bei Zimmertemperatur gerührt und der Niederschlag anschließend über eine Glasfritte (G4) abgesaugt und hintereinander mit viel Wasser und Äthanol gewaschen. Längeres Trocknen bei 100°C i.V. über P_2O_5 ergab ein dunkelgelbes Pulver, das bis 350°C nicht schmilzt. Ausb.: 8g (90% d.Th.). Wie die Elementaranalyse zeigt, enthält die Substanz trotz längerer Trocknung bei 100°C noch Kristallwasser. (Lit. siehe 63)

Elektronenspektrum (DMSO): 300 (log ε = 4,08); 311 (log ε =4,11); 388 (log ε =4,02); 406 (log ε =4,05); 427nm (log ε =3,90).

MS: m/e 242 (M^+) ($C_{12}H_{10}N_4O_2$) (91); 243 $(M+1)^+$ (13); 244 $(M+2)^+$ (2); 241 $(M-1)^+$ (3); 186 $(M-2CO)^+$ (100); 187 $(M+1,-2CO)^+$ (13); 185 $(M-1,-2CO)^+$ (38); 144 $(185-CH_3CN)^+$ (16).

$C_{12}H_{10}N_4O_2 \cdot 0,5\ H_2O$ (251,3)	Ber.	C 57,36	H 4,01	N 22,30
	Gef.	C 57,44	H 4,19	N 21,94

Di-Natriumsalz von 28 (28a)

8g (32mmol) 28 wurden in 300ml Wasser bei 70°C suspendiert und mit verdünnter NaOH (6g NaOH/100ml H_2O) tropfenweise versetzt. Zunächst entstand eine dunkelgrüne fluoreszierende Lösung, aus der beim Abkühlen das gelbe Natriumsalz auskristallisierte. Dieses wurde gut abgenutscht und mehrmals mit kaltem Äthanol/Äther (1:1) und anschließend mit Äther gewaschen. Trocknung bei 100°C i.V. über P_2O_5/Paraffin ergab ein orange-gelbes Pulver, das bis 350°C nicht schmilzt und hygroskopisch

ist. Ausb : 7g (71% d.Th., bezogen auf das Hydrat). Wie die Elementaranalyse zeigt, enthält die Substanz trotz längerer Trocknung Kristallwasser.

Elektronenspektrum (DMSO): 313 ($\log\varepsilon = 4,00$); 389 (3,78); 405 (3,91); 427 nm (3,91)

MS (320°C): m/e 242 $(M+1-Na)^+$ ($C_{12}H_{10}N_4O_2$) (55); 243 $(242+1)^+$ (9); 185 $(242-2CO,-H)^+$ (24); 186 $(242-2CO)^+$ (61); 144 $(185-CH_3CN)^+$ (9); 105 $(186+1,-2CH_3CN)^+$ (100).

NMR (D_2O): δ = 2,47 (s; 6-H, CH_3); 7,44 (s; 2-H, arom.H)

$C_{12}H_8N_4O_2Na_2 \cdot 4H_2O$ (358,2) Ber. C 40,24 H 4,50 N 15,64 Na 12,84
Gef. C 40,04 H 4,19 N 15,13 Na 11,60

3-Methyl-2-octoxychinoxalin (29)

25g (0,16mol) des Natriumsalzes von 3-Methyl-1,2-dihydro-2-chinoxalon wurden mit 48g (0,17mol) Toluolsulfonsäureoctylester in 250ml trockenem DMF gelöst und unter Rühren 16h lang auf ca. 100°C erwärmt.

Um entstandenes Na-Toluolsulfonat abzutrennen, wurde das DMF am Rotationsverdampfer abgezogen, das Produkt in $CHCl_3$ aufgenommen, vom Ungelösten abfiltriert und erneut eingedampft. Dieser Rückstand wurde aus 100ml DMF umkristallisiert (Kälte), wobei 11g isomerenfreie Alkoxyverbindung isoliert wurden. Im Filtrat konnten Alkoxyverbindung, N-Alkylverbindung und drei weitere nicht näher untersuchte Produkte dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden. Die beiden Alkylisomeren wurden über eine Al_2O_3-Trockensäule (Aluminiumoxid Woelm) getrennt.

Dazu wurde das DMF-Filtrat eingedampft, der Rückstand in 10ml Hexan/Äther (2:1) aufgenommen und auf die Säule gebracht. Als Laufmittel diente das genannte Lösungsmittelgemisch. Die Alkoxyverbindung besitzt den grösseren R_F-Wert. Nach Extraktion der entsprechenden Säulensegmente mit $CHCl_3$ wurden 12,5g N-Alkylisomeres und weitere 2g Alkoxyverbindung isoliert. Die vereinigten Fraktionen von 29 wurden aus DMF umkristallisiert (Kälte) und mehrere Tage bei Zimmertemperatur i.V. über P_2O_5 getrocknet. Gelbliche Kristalle vom Schmp 31°C. Ausb : 12,5g (29% d.Th.).

Elektronenspektrum (DMSO): 320 nm ($\log\varepsilon$=3,86); 333 (3,83).

MS (50°C): m/e 272 $(M)^+$ ($C_{17}H_{24}N_2O$) (17); 273 $(M+1)^+$ (3); 257 $(M-CH_3)^+$ (10); 159 $(M-C_8H_{17})^+$ (5); 160 $(M-C_8H_{16})^+$ (100); 131 (159 - CO)$^+$ (12); 132 (160 - CO)$^+$ (39).

NMR (CCl_4): δ = 0,86 (t; 3-H, CH_3); 1,30 (12-H, CH_2); 2,52 (s; 3-H, CH_3); 4,40 (t; 6 Hz, 2-H, OCH_2); 7,30-7,85 (4-H, arom. H).

$C_{17}H_{24}N_2O$ (272,4)	Ber.	C 74,96	H 8,88	N 10,28
	Gef.	C 74,78	H 9,09	N 10,05

3-Methyl-1-octyl-1,2-dihydro-2-chinoxalon (30)

Aus dem Ansatz zur Darstellung von 29 wurde nach der dort beschriebenen Säulentrennung und Extraktion mit $CHCl_3$ das N-Alkylisomere als ein gelbliches Öl isoliert, das im Kühlschrank zu einer festen wachsartigen Verbindung erstarrte. Farblose Kristalle vom Schmp 27°C. Ausb.: 12,5g (29% d. Th.).

Elektronenspektrum (DMSO): 280 (log ε = 3,73); 332 (log ε = 3,79); 340 (log ε = 3,80); 353 nm (S) (log ε = 3,60).

MS (50°C): m/e 272 $(M)^+$ ($C_{17}H_{24}N_2O$) (32); 273 $(M+1)^+$ (6); 271 $(M-1)^+$ (2); 255 $(M-OH)^+$ (15); 159 $(M-C_8H_{17})^+$ (7); 160 $(M-C_8H_{16})^+$ (100); 145 $(160-CH_3)^+$ (27); 131 $(159-CO)^+$ (14); 132 $(160-CO)^+$ (63).

NMR (CCl_4): δ = 0,87 (t, 3-H, CH_3); 1,32 (12-H, CH_2); 2,46 (s; 3-H, CH_3); 4,11 (t, 6Hz; 2-H, NCH_2); 7,1-7,72 (4-H, arom. H).

$C_{17}H_{24}N_2O$ (272,4)	Ber.	C 74,96	H 8,88	N 10,28
	Gef.	C 74,78	H 9,05	N 10,05

1,3,5,7-Tetramethyl-1,2,5,6-tetrahydro-1,4,5,8-tetraaza-2,6-anthrachinon (31)

11,6g (32,4mmol) des Na-Salzes 28a wurden in einem 500ml-Kolben auf einem Magnetrührer in 200ml DMF bei ca. 40°C gelöst und mit 8ml (84mmol) Dimethylsulfat versetzt. Nach ca. 1 h wurde die Lösung 4 h lang auf 100°C (Intensivkühler) erhitzt und anschließend 12h bei Zimmertemperatur gerührt. Um restliches Dimethylsulfat zu zersetzen, wurde mit 10ml halbkonzentrierter Natronlauge versetzt. Nach einiger Zeit wurde der gelbbraune Niederschlag abgesaugt und hintereinander mit verdünnter

NaOH, Wasser und Äthanol gewaschen. Der Rückstand wurde aus ca. 500ml $CHCl_3$ umkristallisiert und bei ca. 230°C im Ölpumpenvakuum sublimiert. Tiefgelbe Nadeln, die bis 350°C nicht schmelzen und ab ca. 300°C sublimieren. Ausb.: 3g (34% d.Th.) aus $CHCl_3$.

Elektronenspektrum (DMSO): 305 (log ε =4, 05); 314 (log ε =4, 09); 388 (log ε =3, 97); 406 (log ε =4, 06); 427nm (log ε =3, 91).

MS (200°C): m/e 270 $(M)^+$($C_{14}H_{14}N_4O_2$) (100); 242 $(M-CO)^+$(15); 214 $(M-2CO)^+$(52); 213 $(M-2CO,H)^+$(14); 199 $(214-CH_3)^+$(19); 184 $(214-2CH_3)^+$(2); 107 (13)

NMR ($CDCl_3$): δ=2, 64 (s; 6-H, CH_3); 3, 74 (s; 6-H, NCH_3); 7, 70 (s; 2-H, arom.H).

$C_{14}H_{14}N_4O_2$	(270, 3)	Ber.	C 62, 21 H 5, 22 N 20, 73
		Gef.	C 62, 39 H 5, 22 N 20, 43

1, 5-Dibutyl-3, 7-dimethyl-1, 2, 5, 6-tetrahydro-1, 4, 5, 8-tetraaza-2, 6-anthrachinon (32)

2,3g(6, 5mmol) des Na-Salzes 28a wurden zusammen mit 3, 5g (15, 4mmol) frisch destilliertem Toluolsulfonsäurebutylester in 50ml DMF 8h lang bei 100°C und weitere 12h bei 50°C gerührt. Die abgekühlte DMF-Lösung wurde mehrfach mit Petroläther ausgeschüttelt, die Petrolätherphase mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Im Dünnschichtchromatogramm (Al_2O_3/Cyclohexan/Äther (1:1)) waren wenigstens 6 verschiedene Substanzen zu erkennen, von denen 3 nur unter UV-Licht sichtbar wurden. Die drei deutlichen Hauptkomponenten wurden durch eine Trockensäule chromatographisch getrennt. Dazu wurde der Petrolätherextrakt eingedampft und in ca. 4ml Cyclohexan/Äther (1:1) aufgenommen, auf eine Trockensäule (350ml Al_2O_3 Woelm, Nylonfolie Ø 3 cm) gebracht und mit Cyclohexan/Äther (1:1) getrennt. Die Reihenfolge der isomeren Produkte mit steigenden R_F-Werten betrug: 32 , 38 , 35 (tiefgelb, gelb, farbl.). Nach Extraktion des entsprechenden Säulensegments mit $CHCl_3$ in einem Soxhlet-Extraktor , wurde die sattgelbe Lösung eingedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert (Kälte). Trocknung bei 80°C i.V.

über P_2O_5 ergab sattgelbe Nadeln vom Schmp 203-205°C, die ab ca. 180°C sublimieren. Ausb.: 0,3g (13% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 303 (log ε=4,11); 315 (log ε=4,16); 327 (log ε=3,95); 387 (log ε=4,01); 405 (log ε=4,11); 427 (log ε=3,96).

MS (170°C): m/e 354 $(M)^+$ ($C_{20}H_{26}N_4O_2$)(100); 355 $(M+1)^+$ (24); 353 $(M-1)^+$ (4); 339 $(M-CH_3)^+$ (7); 337 $(M-OH)^+$ (36); 298 $(M-C_4H_8)^+$ (27); 297 $(M-C_4H_9)^+$ (9); 281 $(298-OH)^+$ (10); 256 $(297-CH_3CN)^+$ (26); 242 $(298-2CO)^+$ (55).

NMR ($CDCl_3$): δ=1,01 (t;6Hz; 6-H, CH_3); 1,4-1,9 (8-H, CH_2); 2,64 (s; 6-H, CH_3); 4,30 (t, 6Hz; 4-H, NCH_2); 7,70 (s; 2-H, arom.H).

$C_{20}H_{26}N_4O_2$ (354,5)	Ber.	C 67,77	H 7,39 N 15,81
	Gef.	C 67,55	H 7,36 N 15,44

3,7-Dimethyl-1,5-dioctyl-1,2,5,6-tetrahydro-1,4,5,8-tetraaza-2,6-anthrachinon (33)

4,6g(12,9mmol) des Na-Salzes 28a wurden zusammen mit 9g (31,5mmol) frisch destilliertem Toluolsulfonsäureoctylester in 120ml DMF 10h lang bei 100°C und weitere 12h bei 50°C gerührt. Dann wurde die Lösung am Rotationsverdampfer auf ca. 60ml eingeengt, wonach im Kühlschrank 3g einer roten Substanz ausfielen, die isoliert wurden, indem der Niederschlag abgenutscht und mehrmals mit Methanol gewaschen wurde. Das Filtrat wurde mehrmals mit Petroläther extrahiert , der Extrakt mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden die vereinigten Fraktionen bei 50°C über P_2O_5 i.V. getrocknet und ergaben 5g rotes Rohprodukt. Im Dünnschichtchromatogramm waren im UV-Licht wenigstens 6 verschiedene Substanzen zu erkennen. Die drei deutlichen Hauptkomponenten wurden analog zur Beschreibung der Darstellung von 32 an einer Trockensäule chromatographisch getrennt. Dabei erwies es sich als günstig, die Gesamtmenge an einer großen Säule (1000ml Al_2O_3 Woelm, Nylonfolie O 5 cm) vorzutrennen und die isolierten Einzelfraktionen einer zweiten Trennung mit je ca. 300ml Al_2O_3 zu unterwerfen. Die Reihenfolge der isomeren Produkte nach steigenden R_F-Werten betrug: 33 , 39 , 36 (tiefgelb , gelb , farblos).

Nach Extraktion des entsprechenden Säulensegments mit $CHCl_3$ in einem Soxhlet-Extraktor wurde die sattgelbe Lösung eingedampft und aus Methanol umkristallisiert(Kälte). Trocknung bei 80°C i.V. über P_2O_5 ergab sattgelbe Nadeln vom Schmp 156-158°C. Ausb.: 0,9g (15% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 277 (log ε=4,18); 297 (log ε=4,12); 315 (log ε=4,18); 327 (log ε=3,98); 387 (log ε=4,01); 405 (log ε=4,12); 427 nm (log ε=3,97).

MS (170°C): m/e 466 $(M)^+$ ($C_{28}H_{42}N_4O_2$) (100); 451 $(M-CH_3)^+$ (5); 449 $(M-OH)^+$ (15); 354 $(M-C_8H_{16})^+$ (15); 242 $(M-2\ C_8H_{16})^+$ (27).

NMR ($CDCl_3$): δ=0,88 (t; 6-H, CH_3); 1,32 (24-H, CH_2); 2,64 (s; 6-H, CH_3); 4,26 (t, 6Hz; 4-H, NCH_2); 7,69 (s; 2-H, arom.H).

$C_{28}H_{42}N_4O_2$ (466,7)	Ber.	C 72,06	H 9,07 N 12,00
	Gef.	C 72,08	H 9,23 N 11,92

3,7-Dimethyl-1,5-dioctadecyl-1,2,5,6-tetrahydro-1,4,5,8-tetraaza-2,6-anthrachinon (34)

13,3g (37mmol) des Na-Salzes 28a wurden zusammen mit 38g (90mmol) aus Petroläther umkristallisiertem Toluolsulfonsäureoctadecylester in 300ml DMF 12h lang bei 100°C und weitere 12h bei 50°C gerührt. Nach längerem Stehen im Kühlschrank wurde der braunrote Niederschlag abgesaugt und gut mit Methanol gewaschen. Trocknung bei 60°C i.V. über P_2O_5 ergab 19g Rohprodukt. Im Dünnschichtchromatogramm waren im UV-Licht wenigstens 6 verschiedene Substanzen zu erkennen. Die drei deutlichen Hauptkomponenten wurden analog zur Beschreibung der Darstellung von 32 an einer Trockensäule chromatographisch getrennt. Dabei erwies es sich als günstig, jeweils 6g an einer großen Säule (1500ml Al_2O_3 Woelm, Nylonfolie Ø 8 cm) vorzutrennen und die isolierten Einzelfraktionen einer zweiten Trennung mit je ca. 300-500ml Al_2O_3 zu unterwerfen. Bei der Feintrennung wurde als Laufmittel Heptan/Äther (2:1) benutzt. Die Reihenfolge der isomeren Produkte nach steigendem R_F-Wert betrug: 34, 40, 37 (tiefgelb, gelb, farblos).

Nach Extraktion des entsprechenden Säulensegments mit $CHCl_3$ in einem Soxhlet-Extraktor wurde die sattgelbe Lösung eingedampft und der Rück-

stand aus Äthanol umkristallisiert. Trocknung bei 80°C i.V. über P_2O_5 ergab ein gelbes, mikrokristallines Pulver vom Schmp 126°C. Ausb.: 3g (11% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 303 nm (log ε=4,05); 314 (4,10); 327 (3,94); 387 (3,98); 406 (4,07); 427 (3,89).

MS (170°C): m/e 747 $(M)^+$ ($C_{48}H_{82}N_4O_2$) (17); 746 $(M-1)^+$ (4); 732 $(M-CH_3)^+$(3); 495 $(M-C_{18}H_{36})^+$(28); 494 $(M-C_{18}H_{37})^+$(10).

NMR ($CDCl_3$): δ=0,9 (6-H, CH_3); 1,26 (64-H, CH_2); 2,64 (s; 6-H, CH_3); 4,26 (t;6Hz, 4-H, NCH_2); 7,70 (s; 2-H, arom.H).

$C_{48}H_{82}N_4O_2$ (747,2)	Ber.	C 77,16	H 11,06 N 7,50
	Gef.	C 77,27	H 11,07 N 7,38

2,6-Dibutoxy-3,7-dimethyl-1,4,5,8-tetraazaanthracen (35)

Aus dem Ansatz zur Darstellung von 32 wurde das Dialkoxyisomere, wie dort beschrieben, durch eine Trockensäule getrennt und isoliert. Nach Eindampfen des $CHCl_3$-Extraktes wurde der Rückstand aus THF umkristallisiert und bei 100°C i.V. über Paraffin getrocknet. Hellgelbe Blättchen vom Schmp 148°C. Ausb.: 0,35g (15% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 331 nm (log ε=3,98); 346 (4,07); 360 (4,08); 378 (4,18); 398 (4,00).

MS (100°C): m/e 354 $(M)^+$ (21); 355 $(M+1)^+$ (5); 340 $(M+1, -CH_3)^+$ (6); 339 $(M-CH_3)^+$ (22); 299 $(M+1, -C_4H_8)^+$ (2); 298 $(M-C_4H_8)^+$ (11); 297 $(M-C_4H_9)^+$ (3); 283 $(298-CH_3)^+$ (23); 270 $(298-CO)^+$ (9); 255 $(283-CO)^+$ (17); 242 $(M-2\ C_4H_8)^+$ (99); 214 $(242-CO)^+$ (23); 186 $(242-2\ CO)^+$ (42).

NMR ($CDCl_3$): δ=1,01 (t, 6Hz; 6-H, CH_3); 1,50 (8-H, CH_2); 2,65 (s; 6-H, CH_3); 4,53 (t, 6Hz; 4-H, OCH_2); 8,30 (s; 2-H, arom.H).

$C_{20}H_{26}N_4O_2$ (354,5)	Ber.	C 67,77	H 7,39 N 15,81
	Gef.	C 67,86	H 7,36 N 15,41

3,7-Dimethyl-2,6-dioctoxy-1,4,5,8-tetraazaanthracen (36)

Aus dem Ansatz zur Darstellung von 33 wurde das Dialkoxyisomere, wie dort beschrieben, durch eine Trockensäule getrennt und isoliert. Nach

Eindampfen des $CHCl_3$-Extraktes wurde der Rückstand aus Aceton umkristallisiert und bei 70°C i.V. über P_2O_5 getrocknet. Schwach gelbes, mikrokristallines Pulver vom Schmp 119-120°C. Ausb.: 1g (17% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 332 nm (log ε = 3,97); 347 (4,06); 360 (4,05); 378 (4,18); 398 (4,01).

MS (120°C): m/e 466 $(M)^+$ (100); 451 $(M-CH_3)^+$ (36); 242 $(M-2\ C_8H_{16})^+$ (93); 186 $(242-2\ CO)^+$ (16).

NMR ($CDCl_3$): δ = 0,88 (t, 6Hz; 6-H, CH_3); 1,32 (24-H, CH_2); 2,66 (s; 6-H, CH_3); 4,52 (t, 6Hz, 4-H, OCH_2); 8,28 (s; 2-H, arom.H).

$C_{28}H_{42}N_4O_2$ (466,7)	Ber.	C 72,06	H 9,07 N 12,00
	Gef.	C 71,82	H 9,25 N 11,66

3,7-Dimethyl-2,6-dioctadecoxy-1,4,5,8-tetraazaanthracen (37)

Aus dem Ansatz zur Darstellung von 34 wurde das Dialkoxyisomere, wie dort beschrieben, durch eine Trockensäule getrennt und isoliert. Nach Eindampfen des $CHCl_3$-Extraktes wurde der Rückstand aus Aceton umkristallisiert und bei 70°C i.V. über P_2O_5 getrocknet. Schwach gelbes, mikrokristallines Pulver vom Schmp 115-116°C. Ausb.: 2,9g (11% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 332 nm (log ε = 3.99); 345 (4,01); 360 (4,08); 378 (4,18); 398 (3,99).

MS(350°C): m/e 747 $(M)^+$ $(C_{48}H_{82}N_4O_2)$ (44); 748 $(M+1)^+$ (25); 732 $(M-CH_3)$ (13) 494 $(M-C_{18}H_{37})^+$ (38); 242 $(M-2C_{18}H_{36})^+$ (100); 214 $(242-CO)^+$ (19); 186 (19)

NMR ($CDCl_3$): δ = 0,88 (6-H, CH_3); 1,26 (64-H, CH_2); 2,66 (s; 6-H, CH_3); 4,53 (t, 6Hz; 4-H, OCH_2); 8,30 (s; 2-H, arom.H).

$C_{48}H_{82}N_4O_2$ (747,2)	Ber.	C 77,16	H 11,06 N 7,50
	Gef.	C 77,27	H 11,07 N 7,38

6-Butoxy-1-butyl-3,7-dimethyl-2-oxo-1,2-dihydro-1,4,5,8-tetraazaanthracen (38)

Aus dem Ansatz zur Darstellung von 32 wurde das N,O-Dialkylisomere, wie dort beschrieben, durch eine Trockensäule abgetrennt und isoliert. Nach Eindampfen des $CHCl_3$-Extraktes wurde der Rückstand aus Methanol umkristallisiert (Kälte) und bei 70°C i.V. über P_2O_5 getrocknet.

Gelbliche Nadeln vom Schmp 111-112°C. Ausb.: 1,1g (48% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 253 nm ($\log \varepsilon = 4,74$); 305 (4,01); 318 (4,07); 335 (4,00); 378 (4,07); 393 (4,09); 413 (S) (3,90).

MS (100°C): m/e 354 $(M)^+$ ($C_{20}H_{26}N_4O_2$) (55); 355 $(M+1)^+$ (13); 339 $(M-CH_3)^+$ (8); 337 $(M-OH)^+$ (8); 326 $(M-CO)^+$ (5); 311 $(339-CO)^+$ (6); 298 $(M-C_4H_8)^+$(15); 299 $(M+1, -C_4H_8)^+$ (3); 297 $(M-C_4H_9)^+$ (4); 283 $(298-CH_3)^+$ (10); 281 $(298-OH)^+$ (11); 256 $(298-C_3H_6)^+$ (18); 242 $(M-2\ C_4H_8)^+$ (77); 186 $(242-2\ CO)^+$ (17).

NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1,03$ (t, 6Hz; 6-H, CH_3); 1,4-1,9 (8-H, CH_2); 2,62 (s; 3-H, CH_3); 2,66 (s; 3-H, CH_3); 4,28 (t, 6Hz; 2-H, NCH_2); 4,52 (t, 6Hz 2-H, OCH_2); 7,70 (s; 1-H, arom.H); 8,16 (s; 1-H, arom.H).

$C_{20}H_{26}N_4O_2$ (354,5)	Ber.	C 67,77	H 7,39 N 15,81
	Gef.	C 67,36	H 7,49 N 15,44

3,7-Dimethyl-6-octoxy-1-octyl-2-oxo-1,2-dihydro-1,4,5,8-tetraaza-anthracen (39)

Aus dem Ansatz zur Darstellung von 33 wurde das N,O-Dialkylisomere, wie dort beschrieben, durch eine Trockensäule abgetrennt und isoliert. Nach Eindampfen des $CHCl_3$-Extraktes wurde der Rückstand aus Methanol umkristallisiert (Kälte) und bei 70°C i.V. über P_2O_5 getrocknet. Gelbliches Pulver vom Schmp 82-83°C. Ausb.: 2,3g (38% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 275 nm ($\log \varepsilon = 4,10$); 305 (4,04); 320 (4,10); 336 (4,02); 378 (4,06); 394 (4,08); 414 (3,90).

MS (140°C): m/e 466 $(M)^+$ (100); 467 $(M+1)^+$ (30); 451 $(M-CH_3)^+$ (8); 449 $(M-OH)^+$ (8); 438 $(M-CO)^+$ (1); 354 $(M-C_8H_{16})^+$ (28); 242 $(M-2\ C_8H_{16})^+$ (63); 186 $(242-2\ CO)^+$ (30).

NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0,86$ (t; 6-H, CH_3); 1,36 (24-H, CH_2); 2,61 (s; 3-H, CH_3); 2,65 (s; 3-H, CH_3); 4,29 (t; 6Hz; 2-H, NCH_2); 4,52 (t, 6Hz; 2-H, OCH_2); 771 (s; 1-H, arom.H); 8,18 (s; 1-H, arom.H).

$C_{28}H_{42}N_4O_2$ (466,7)	Ber.	C 72,06	H 9,07 N 12,00
	Gef.	C 72,54	H 9,41 N 11,85

3,7-Dimethyl-6-octadecoxy-1-octadecyl-2-oxo-1,2-dihydro-1,4,5,8-tetraazaanthracen (40)

Aus dem Ansatz zur Darstellung von 34 wurde das N,O-Dialkylisomere, wie dort beschrieben, durch eine Trockensäule abgetrennt und isoliert. Nach Eindampfen des $CHCl_3$-Extraktes wurde der Rückstand aus Essigester (Kälte) umkristallisiert und bei 60°C i.V. über Paraffin getrocknet. Gelbliches Pulver vom Schmp 89-93°C. Ausb.: 11g (40% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 254 nm (log ε =4,71); 305 (4,01); 317 (4,05); 335 (4,00); 380 (4,05); 395 (4,06); 415 (S) (3,88).

NMR ($CDCl_3$): δ=0,89 (t; 6-H, CH_3); 1,26 (64-H, CH_2); 2,62 (s; 3-H, CH_3); 2,64 (s; 3-H, CH_3); 4,26 (t, 6Hz; 2-H, NCH_2); 4,50 (t, 6Hz; 2-H, OCH_2); 7,70 (s; 1-H, arom.H); 8,15 (s; 1-H, arom.H).

MS(400°C): m/e 747 $(M)^+$ (100) ($C_{48}H_{82}N_4O_2$); 748 $(M+1)^+$ (43); 749 $(M+2)^+$ (12); 746 $(M-1)^+$ (7); 732 $(M-CH_3)^+$ (3); 730 $(M-OH)^+$ (2); 495 $(M-C_{18}H_{36})^+$ (10); 494 $(M-C_{18}H_{37})^+$ (10); 257 $(495-C_{17}H_{34})^+$ (6); 242 $(M-2\ C_{18}H_{36})^+$ (22); 186 (242-2 CO)$^+$ (4).

$C_{48}H_{82}N_4O_2$ (747,2) Ber. C 77,16 H 11,06 N 7,50
Gef. C 77,28 H 11.33 N 7,44

2-Octoxy-3-[2-(2-thienyl)-vinyl]-chinoxalin (41)

1,5g (5,5mmol) 29 wurden zusammen mit 0,7g (6,3mmol) 2-Thiophencarbaldehyd und 6g (27mmol) Benzoesäureanhydrid (aus Petroläther umkristallisiert) im Bombenrohr eingeschmolzen und 21 h auf 130°C erhitzt. Das gelbbraune Rohprodukt wurde in heißem Petroläther/Benzol (10:1) aufgenommen. Im Kühlschrank fiel die Hauptmenge Benzoesäure/Benzoesäureanhydrid aus und wurde abgesaugt. Das Filtrat wurde eingeengt und der Rückstand zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Trocknung bei 40°C i.V. über P_2O_5 ergab gelbe Kristalle vom Schmp 50°C. Ausb.: 1,2g (60% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 278 nm (log ε =4,12); 285 (4,11); 370 (S) (4,07); 386 (4,16); 405 (4,05).

MS (80°C): m/e 366 $(M)^+$ ($C_{22}H_{26}N_2OS$) (55); 367 $(M+1)^+$ (10); 365 $(M-1)^+$ (25); 267 $(M-C_7H_{15})^+$ (8); 253 $(M-C_8H_{17})^+$ (100); 254 $(M-C_8H_{16})^+$

(40); 225 (253-CO)$^+$ (52)

NMR ($CDCl_3$): δ = 0,96 (t; 3-H, CH_3); 1,42 (10-H, CH_2); 1,97 (m; 2-H, CH_2); 4,58 (t, 6Hz; 2-H, OCH_2); 7,1-8,2 (m; 8-H, 7arom.H+1 olefin.H); 8,24 (d, 14Hz; 1-H, olefin.H).

$C_{22}H_{26}N_2OS$ (366,5)	Ber.	C 72,09	H 7,15	N 7,64
	Gef.	C 72,22	H 6,90	N 7,48

2,5-Bis [2-(2-octoxychinoxalin-3-yl)-vinyl]-thiophen (42)

0,82g (3mmol) 29 wurden zusammen mit o,21g (1,5mmol) sublimiertem 2,5-Thiophendicarbaldehyd und 3,5g (16mmol) Benzoesäureanhydrid in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 20h auf 150°C erhitzt. Das rotbraune Schmelzprodukt wurde in heißem Äthanol aufgenommen. Im Kühlschrank fiel ein orange-roter Niederschlag, der aus Äthanol umkristallisiert wurde. Dieses Produkt war nicht DC-einheitlich und wurde an einer Trockensäule (Kieselgel-Woelm) mit Cyclohexan/Äther (1:1) chromatographisch gereinigt. Nach Extraktion der roten Hauptkomponente mit $CHCl_3$ wurde das Lösungsmittel abgezogen und nach Trocknung des Rückstandes bei 70°C i.V. über Paraffin war die Substanz analysenrein. Karminrote Nadeln vom Schmp 120-122°C. Ausb.: 0,6g (62% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 480nm (S) ($\log \varepsilon$ = 4,26); 455 (4,54).

MS (200°C): m/e 649 $(M)^+$ ($C_{40}H_{48}N_4O_2S$) (100); 650 $(M+1)^+$ (50); 651 $(M+2)^+$ (22); 648 $(M-1)^+$ (11); 634 $(M-CH_3)^+$ (3); 616 (M-SH);(8); 536 $(M-C_8H_{17})^+$ (25); 537 $(M-C_8H_{16})^+$(11); 504 (536-S)$^+$ (6);423 $(M-2\ C_8H_{17})^+$ (17);391 (423-S)$^+$ (25);

NMR ($CDCl_3$): δ = 0,89 (t; 6-H, CH_3); 1,36 (20-H, CH_2); 1,95 (m; 4-H, CH_2); 4,54 (t, 6Hz; 4-H, OCH_2); 7,2-8,0 (m; 12-H, 10 arom.H+2 olefin.H); 8,12 (d, 14Hz; 2-H, olefin.H).

$C_{40}H_{48}N_4O_2S$ (648,9)	Ber.	C 74,07	H 7,46	N 8,63
	Gef.	C 73,98	H 7,61	N 8,57

1-Octyl-3-[2-(2-thienyl)-vinyl]-1,2-dihydro-2-chinoxalon (43)

1,5g (5,5mmol) 30 wurden zusammen mit 0,7g (6,3mmol) 2-Thiophencarbaldehyd und 6g (27mmol) Benzoesäureanhydrid analog zur Darstel-

lung von 41 umgesetzt und aufgearbeitet. Gelbbraunes, mikrokristallines Pulver vom Schmp 56-58°C. Ausb.: 1,3 g (64 % d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 405 nm (log =4,40); 425 (S) (4,25).

MS (170°C): m/e 366 $(M)^+$ ($C_{22}H_{26}N_2OS$) (48); 367 $(M+1)^+$ (13); 368 (M+2) (6); 365 $(M-1)^+$ (20); 338 $(M-CO)^+$ (5); 337 $(M-CO,H)^+$ (7); 268 $(M-C_7H_{14})^+$ (4); 253 $(M-C_8H_{17})^+$ (28); 225 $(253-CO)^+$ (13).

NMR ($CDCl_3$): = 0,9 (t; 3-H, CH_3); 1,32 (10-H, CH_2); 1,80 (m; 2-H, CH_2); 4,28 (t, 6 Hz; 2-H, NCH_2); 7,0-7,9 (m; 8-H, 7 arom.H +1 olefin.H); 8,30 (d, 16 Hz; 1-H, olefin.H).

$C_{22}H_{26}N_2OS$	(366,5)	Ber.	C 72,09	H 7,15	N 7,64	S 8,75
		Gef.	C 72,02	H 7,42	N 7,46	S 9,04

1,5-Dioctoxy-3,7-bis(styryl)-1,2,5,6-tetrahydro-1,4,5,8-tetraaza-2,6-anthrachinon (44)

160 mg (0,34 mmol) 33 wurden zusammen mit 140 mg (1,32 mmol) überschüssigem Benzaldehyd und 1,5g (14 mmol) Benzoesäureanhydrid in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 26 h auf 130°C erhitzt. Das braune Reaktionsprodukt wurde längere Zeit bei Z.T. mit kaltem Äthanol gerührt. Der Rückstand (200 mg) wurde aus ca. 400 ml Äthanol zweimal umkristallisiert. Trocknung bei 100°C i.V. über P_2O_5 ergab rotbraune Kristalle, die bei 206-208°C schmelzen. Ausb.: 150 mg (69 % d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 258 nm (log =4,54); 406 (4,48); 428 (4,52); 445 (4,51); 474 (4,64); 504 (4,56)

MS (220°C): m/e 642 M^+ ($C_{42}H_{50}N_4O_2$) (100); 643 $(M+1)^+$ (50); 644 $(M+2)^+$ (14); 625 $(M-OH)^+$ (7); 530 $(M-C_8H_{16})$ (12); 529 $(M-C_8H_{17})^+$ (18); 418 $(M-2C_8H_{16})^+$ (7); 417 $(529-C_8H_{16})^+$ (15); 389 $(418-CO,H)^+$ (9).

NMR ($CDCl_3$): = 0,82 (6-H, CH_3); 1,38 (24-H, CH_2); 4,36 (t, 6Hz, 4-H, NCH_2); 7,27-7,84 (m, 14-H, 12 arom.H + 2 olefin.H); 8,22 (d, 16Hz, 2-H, olefin.H)

$C_{42}H_{50}N_4O_2$	(642,9)	Ber.	C 78,47	H 7,84	N 8,71	
		Gef.	C 78,78	H 7,69	N 8,80	

2,5-Bis [2-(1-octyl-1,2-dihydro-2-chinoxalon-3-yl)-vinyl] -thiophen (45)

0,82g (3mmol) 30 wurden zusammen mit 0,21g (1,5mmol) sublimiertem 2,5-Thiophendicarbaldehyd und 3,5g (16mmol) Benzoesäureanhydrid wie bei der Darstellung von 42 beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Rote Nadeln vom Schmp 115°C. Ausb.: 0,6g (62% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 382 nm (S) (log ε = 4,31); 400 (4,36); 476 (4,58); 500 (S) (4,49).

MS(280°C): m/e 649 $(M)^+$ ($C_{40}H_{48}N_4O_2S$) (14); 650 $(M+1)^+$ (8); 651 $(M+2)^+$ (3); 634 $(M-CH_3)^+$ (1); 632 $(M-OH)^+$ (1); 616 $(M-SH)^+$ (2); 536 $(M-C_8H_{17})^+$ (10); 423 $(M-2\ C_8H_{17})^+$ (15); 77 $(C_6H_5)^+$ (100).

NMR ($CDCl_3$): δ = 0,89 (t; 6-H, CH_3); 1,33 (20-H, CH_2); 1,80 (m; 4-H, CH_2); 4,30 (t, 6Hz, 4-H, NCH_2); 7,24-7,9 (m; 12-H, 10 arom.H+2 olefin. H); 8,28 (d, 16 Hz, 2-H, olefin.H).

$C_{40}H_{48}N_4O_2S$ (648,9)	Ber.	C 74,04	H 7,46	N 8,63
	Gef.	C 73,55	H 7,68	N 8,40

3-[2-(2-Thienyl)-vinyl]-1,2-dihydro-2-chinoxalon (46)

0,8g (5mmol) 3-Methyl-1,2-dihydro-2-chinoxalon wurden zusammen mit 0,8g (7,1mmol) 2-Thiophencarbaldehyd und 3,5g (15mmol) Benzoesäureanhydrid in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 48h auf 150°C erhitzt. Der Schmelzkuchen wurde in heißem Äthanol aufgenommen. Im Kühlschrank fielen 0,85 g einer tiefgelben Substanz aus, die erneut aus Äthanol umkristallisiert wurde und dann bei ca. 230°C im Ölpumpenvakuum sublimiert wurde. Dieses Produkt war DC-einheitlich (Kieselgel-Dioxan/Cyclohexan 1:1). Gelbe Kristalle die über 235°C sublimieren. Ausb.: 0,8g (63% d.Th.) Rekristallisat aus Äthanol.

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 275 nm (log ε = 4,09); 287 (3,99); 388 (S) (4,14); 408 (4,24); 433 (4,13).

MS (150°C): m/e 254 $(M)^+$ ($C_{14}H_{10}N_2OS$) (63); 255 $(M+1)^+$ (12); 256 $(M+2)^+$ (4); 253 $(M-1)^+$ (43); 225 $(M-COH)^+$ (100); 226 $(M-CO)^+$ (19); 221 $(M-SH)^+$ (4);

NMR (DMSO): δ = 3,30 (s; 1-H, NH); 7,1-7,8 (m; 8-H, 7 arom.H + 1 olefin.H); 8,24 (d, 16Hz; 1-H, olefin.H)

$C_{14}H_{10}N_2OS$ (254,3)	Ber.	C 66,12	H 3,96	N 11,01	
	Gef.	C 65,64	H 3,91	N 10,72	

Na-Salz von 46 (46a)

0,2g (0,8mmol) 46 wurden in der Hitze in ca. 30ml halbkonzentrierter NaOH gelöst. Beim Abkühlen kristallisierte das gelbe Na-Salz aus, das über eine Glasfritte (G3) gut abgesaugt und mit wenig kaltem Äthanol/Äther 2:1 gewaschen wurde. Trocknung bei 100°C i.V. über P_2O_5 ergab tiefgelbe Kristalle, die ab 220°C unter Zersetzung schmelzen und auf Grund der Elementaranalyse noch ein Mol Kristallwasser enthalten. Ausb.: 0,2g (85% d.Th.).

Elektronenspektrum (DMSO): 394 nm (log ε = 4,24); 411 (4,30); 432 (4,15).

MS (200°C): m/e 254 $(M-Na, -H)^+$ ($C_{14}H_{10}N_2OS$) (100); 253 $(M-Na)^+$ (76); 226 $(254-CO)^+$ (14); 225 $(254-CO,H)^+$ (81); 193 $(225-S)^+$ (5); 127 $(254)^{2+}$ (12)

NMR (DMSO d6): δ = 7,06-7,70 (m, 8-H, 7 arom. H und 1 olef. H); 8,27 (d, 16Hz; 1-H, olef. H).

$C_{14}H_9N_2NaOS \cdot H_2O$ (294,3)	Ber.	C 57,14	H 3,43	N 9,52	Na 7,81
	Gef.	C 57,34	H 3,43	N 9,29	Na 8,35

2,5-Bis [2-(1,2-dihydro-2-chinoxalon-3-yl)-vinyl]-thiophen (47)

1,3g (8,1mmol) 3-Methyl-1,2-dihydro-2-chinoxalon wurden zusammen mit 0,6g (4,3mmol) sublimiertem 2,5-Thiophendicarbaldehyd und 6,5g (28,7mmol) Benzoesäureanhydrid in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 24h auf 180°C erhitzt. Der Schmelzkuchen wurde gemörsert und 2h mit Äthanol ausgekocht. Dann wurde über eine Glasfritte (G4) heiß abgesaugt und der braune Rückstand (1,5g) in 150ml verdünnter NaOH in der Hitze gelöst. Nach Absaugen unlöslicher Anteile wurde das alkalische Filtrat mit halbkonzentrierter HCl neutralisiert, der braune Niederschlag über eine Glasfritte (G4) abgesaugt und hintereinander mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen. Anschließend wurde aus DMF umkristallisiert. Trocknung bei 100°C i.V. ergab ein rot-violettes Pulver, das bis 340°C

nicht schmilzt. Ausb.: 1,5g (82% d.Th.) Rohprodukt.
Das Rekristallisat aus DMF enthält, wie das Massenspektrum zeigt, noch Reste von 3-Methyl-1,2-dihydro-2-chinoxalon (m/e 160), die sich nicht befriedigend durch Methanolextraktion oder mehrfaches Umkristallisieren entfernen ließen (s. Elementaranalysen).

Elektronenspektrum (DMF): 400 nm; 440; 497 (S).

MS (350°C): m/e 424,0997 (Ber. 424,0991) (M^+) $(C_{24}H_{16}N_4O_2S)$ (100); 425 $(M+1)^+$ (29); 426 $(M+2)^+$ (11); 423 $(M-1)^+$ (25); 395 $(M-COH)^+$ (11); 391 $(M-SH)^+$ (22); 366 $(M-2\,COH)^+$ (2); 363 $(391-CO)^+$ (5); 279 $(M-C_8H_5N_2O)^+$ (33);

$C_{24}H_{16}N_4O_2S$ (424,5)	Ber.	C 67,91	H 3,80	N 13,20
	Gef.	C 65,81	H 3,96	N 11,95 (aus DMF)
	Gef.	C 64,71	H 3,65	N 10,30 (mit Methanol extrahiert)

2,6-Dioctoxy-3,7-bis [2-(2-thienyl)-vinyl]-1,4,5,8-tetraazaanthracen (48)

0,6g (1,3mmol) 36 wurden zusammen mit 0,5g (4,5mmol) überschüssigem 2-Thiophencarbaldehyd und 3,5g (15,5mmol) Benzoesäureanhydrid in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 20h auf 150°C erhitzt. Das dunkelbraune Reaktionsprodukt wurde mit Äthanol ausgekocht und der Rückstand nach dem Abkühlen abgesaugt. An einer Trockensäule (Kieselgel-Woelm 200ml; Cyclohexan/Äther 1:1) wurde das Rohprodukt chromatographisch gereinigt. Nach Extraktion der Hauptkomponente mit $CHCl_3$ wurde nach Abziehen des Lösungsmittels der hellbraune Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert und bei 100°C i.V. über Paraffin getrocknet. Ockerfarbene Kristalle vom Schmp 196-200°C. Ausb.: 0,55g (65% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 305 nm(S) (4,42); 315 (4,46); 432 (S) (4,58); 456 (4,76); 484 (4,74).

MS (300°C): m/e 654 $(M)^+$ $(C_{38}H_{46}N_4O_2S_2)$ (1); 428 $(M-2\,C_8H_{17})^+$ (12); 400 $(428-CO)^+$ (6); 372 $(428-2\,CO)^+$ (5); 368 $(400-S)^+$ (4); 340 $(372-S)^+$ (4); 318 $(428-C_6H_6S)^+$ (6); 292 $(400-C_6H_4S)^+$ (6).

NMR (CCl_4): δ = 0,93 (t; 6-H, CH_3); 1,43 (24-H, CH_2); 4,60 (t, 6Hz, 4-H, OCH_2); 7,03 (d, 4Hz; 2-H, Thiophen H); 7,27 (d, 5Hz; 4-H, Thiophen H); 7,34 (d 16Hz; 2-H, olefin. H); 8,22 (s; 2-H, arom. H); 8,23 (d, 16Hz, 2-H olefin. H)

$C_{38}H_{46}N_4O_2S_2$ (654,9) Ber. C 69,69 H 7,08 N 8,55
Gef. C 69,33 H 7,13 N 8,66

3,7-Bis [2-(2-thienyl)-vinyl]-1,2,5,6-tetrahydro-1,4,5,8-tetraaza-2,6-anthrachinon (49)

1,1g (4,4 mmol) 28 wurden zusammen mit 1,5g (13,4mmol) überschüssigem 2-Thiophencarbaldehyd und 10g (44mmol) Benzoesäureanhydrid in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 24h bei 150°C und weitere 5h bei 190°C erhitzt. Die dunkelrote Schmelze wurde noch warm in heißem Aceton aufgenommen. Der unlösliche Rückstand wurde abgesaugt und 5h mit Äthanol ausgekocht. Nach dem Abkühlen wurden 1,4g rotbraunes Pulver isoliert, das auf Grund des Massenspektrums noch Anteile von 28 und von halbumgesetztem Produkt enthält. Der Versuch einer trockensäulenchromatographischen Trennung (Kieselgel-Woelm, DMF/Dioxan 1:2) brachte keinen befriedigenden Trenneffekt.
Braunes Pulver, das nach Trocknung bei 100°C i.V. über P_2O_5 bis 350°C nicht schmilzt. Ausbeute: 1,4g (74% d.Th.).

Elektronenspektrum(DMF): 492 nm; 520 (S)

MS (300°C) m/e 430,0427 (M^+) (Ber. 430,0556) ($C_{22}H_{14}N_4O_2{}^{32}S_2$) (8); 432,0476 $(M+2)^+$ (Ber. 432,0514) ($C_{22}H_{14}N_4O_2{}^{32}S^{34}S$) (4)

$C_{22}H_{14}N_4O_2S_2$ (430,5) Ber. C 61,38 H 3,28 H 13,01
Gef. C 60,66 H 3,68 N 12,73

1,5-Dimethyl-3,7-bis [2-(2-thienyl)-vinyl]-1,2,5,6-tetrahydro-1,4,5,8-tetraaza-2,6-anthrachinon (50)

0,32g (1,2mmol) 31 wurden zusammen mit 0,4g (3,6mmol) überschüssigem 2-Thiophencarbaldehyd und 3g (13,3mmol) Benzoesäureanhydrid in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 48h auf 190°C erhitzt. Das dunkelbraune Schmelzprodukt wurde mehrmals mit Aceton ausgekocht, über eine Glasfritte G4 abgesaugt und bei 100°C i.V. über P_2O_5 getrocknet. Braunes, mikrokristallines Pulver, das bis 350°C nicht schmilzt.

Ausb.: 0,45g (82% d.Th.).

Elektronenspektrum (DMSO): 468 nm(S) ($\log \varepsilon = 4,39$); 497 (4,55); 532 (4,49).

MS (340°C): m/e 458 $(M)^+$ ($C_{24}H_{18}N_4O_2S_2$) (22); 459 $(M+1)^+$ (7); 460 $(M+2)^+$ (4); 443 $(M-CH_3)^+$ (23); 429 $(M-CO,H)^+$ (19); 385 $(M-2CO,2H,-CH_3)^+$ (8); 370 $(M-2COH,2CH_3)^+$ (5); 105 $(C_6H_5N_2)^+$ (100); 77 $(C_6H_5)^+$ (72).

$C_{24}H_{18}N_4O_2S_2$	(458,6)	Ber.	C 62,86	H 3,96	N 12,22	S 13,98
		Gef.	C 62,56	H 4,04	N 11,86	S 13,60

1,5-Dioctyl-3,7-bis[2-(2-thienyl)-vinyl]-1,2,5,6-tetrahydro-1,4,5,8-tetraaza-2,6-anthrachinon (51)

0,5g (1,1mmol) 33 wurden zusammen mit 0,5g (4,5mmol) überschüssigem 2-Thiophencarbaldehyd und 3,5g (15,5mmol) Benzoesäureanhydrid in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 20h auf 150°C erhitzt. Das braune Reaktionsprodukt wurde zweimal aus Äthanol (Kälte) und zweimal aus Cyclohexan umkristallisiert. Trocknung bei 100°C i.V. über Paraffin ergab ein dunkelrotes Pulver, das bei 239°C im geschlossenen Rohr schmilzt. Ausb.: 0,4g (56% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 464 nm(S) ($\log \varepsilon = 4,58$); 495 (4,55); 523 (4,50).

MS (350°C): m/e 655 $(M)^+$ ($C_{38}H_{46}N_4O_2S_2$) (100); 656 $(M+1)^+$ (45); 657 $(M+2)^+$ (39); 654 $(M-1)^+$ (8); 638 $(M-OH)^+$ (6); 543 $(M-C_8H_{16})^+$ (6); 542 $(M-C_8H_{17})^+$ (8); 430 $(542-C_8H_{16})^+$ (10).

NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0,9$ (t, 6-H, CH_3); 1,31 (s, 24-H, CH_2); 4,30 (t, 6 Hz, 4-H, NCH_2); 6,98-7,59 (m, 10-H, 8arom.H + 2 olef.H); 8,28 (d, 16 Hz, 2-H, olefin.H)

$C_{38}H_{46}N_4O_2S_2$	(654,9)	Ber.	C 69,69	H 7,08	N 8,55	
		Gef.	C 69,54	H 7,17	N 8,51	

6-Octoxy-1-octyl-2-oxo-3,7-bis[2-(2-thienyl)-vinyl]-1,2-dihydro-1,4,5,8-tetraazaanthracen (52)

0,4g (0,86mmol) 39 wurden zusammen mit 0,3g (2,7mmol) überschüssigem 2-Thiophencarbaldehyd und 2,5g (11mmol) Benzoesäureanhydrid in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 20h auf 130°C erhitzt. Der braune Schmelzkuchen wurde hintereinander aus Methanol und Aceton (Kälte) umkristallisiert. Dabei wurden 0,45g rotbraunes Pulver isoliert, das anschließend an einer Trockensäule (Al_2O_3-Woelm, Cyclohexan/Äther 1:1) chromatographisch gereinigt wurde. Nach Extraktion der orange-roten Hauptkomponente mit $CHCl_3$ im Soxhlet-Extraktor wurde der Rückstand aus Aceton umkristallisiert und bei 80°C i.V. über P_2O_5 getrocknet. Orangefarbene Nadeln vom Schmp 165-167°C. Ausb.: 0,4g (71% d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 415 nm (S) (log ε =4,32); 445 (4,56); 473 (4,73); 505 (4,69).

MS (260°C): m/e 654 $(M)^+(C_{38}H_{46}N_4O_2S_2)^+$(100); 637 $(M-OH)^+$(3); 622 $(M-S)^+$(2); 541 $(M-C_8H_{17})^+$(20); 428 $(M-2\ C_8H_{17})^+$(23); 400 $(428-CO)^+$ (12)

NMR ($CDCl_3$): δ =0,83 (t; 6-H, CH_3); 2,29 (24-H, CH_2); 4,26 (t, 6Hz, 2-H, NCH_2); 4,50 (t, 6Hz, 2-H, OCH_2); 7,0-7,7 (m; 8-H, 6 arom.H + 2 olefin.H); 8,10 (s; 2-H, arom.H); 8,25 (d, 15Hz, 2-H, olefin.H).

$C_{38}H_{46}N_4O_2S_2$ (654,9)	Ber.	C 69,69	H 7,08 N 8,55
	Gef.	C 69,17	H 7,31 N 8,41

Poly(2,6-dibutoxy-1,4,5,8-tetraazaanthracen-3,7-diyl-vinylen-2,5-thienylen-vinylen) (53)

223,8mg (0,63mmol) 35 wurden mit 88,5mg (0,63mmol) sublimiertem 2,5-Thiophendicarbaldehyd in die Trichteröffnung eines Bombenrohres eingefüllt. Durch Zugabe von 4g Benzoesäureanhydrid (aus Petroläther umkristallisiert und bei 40°C i.V. über Paraffin getrocknet) (17,7mmol) wurden die restlichen Substanzpartikel am Trichterrand in das Bombenrohr "gespült". Dann wurde das evakuierte Bombenrohr abgeschmolzen, auf ca. 100°C erwärmt und durch kräftiges Schütteln die Schmelze gut

durchmischt. Dann wurde 40h auf 180°C erhitzt, wobei die zunächst dunkelrote Schmelze nach ca. 1h fest zu werden begann. Das schwarze Reaktionsprodukt wurde in 300ml heißem Aceton aufgenommen, der Rückstand abfiltriert, gemörsert und hintereinander mit Äthanol(orange-roter Extrakt) und Chloroform (roter Extrakt) im Soxhlet-Extraktor erschöpfend extrahiert, bis das jeweilige Lösungsmittel farblos war.
Der unlösliche Anteil wurde bei 100°C i.V. über Paraffin getrocknet und ausgewogen. Schwarzes Pulver, das bis 350°C nicht schmilzt.
Ausb.: 260mg (90% d.Th.).

Elektronenspektrum (KBr): 575nm; 615 (S).

$(C_{26}H_{26}N_4O_2S)_n$ (458,6)$_n$ Ber. C 68,10 H 5,71 N 12,23
Gef. C 62,15 H 4,35 N 11,21

Poly(2,6-dioctoxy-1,4,5,8-tetraazaanthracen-3,7-diyl-vinylen-2,5-thienylen-vinylen) (54)

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgte nach der Vorschrift für 53 mit 700,0mg (1,5mmol) 36 ,210,2mg (1,5mmol) 2,5-Thiophendicarbaldehyd und 7g (31mmol) Benzoesäureanhydrid. Grünlich-schwarzes Pulver, das bis 350°C nicht schmilzt oder erweicht. Ausb.:750mg (88% d.Th.).

Elektronenspektrum (KBr): 580nm; 630 (S).

$(C_{34}H_{42}N_4O_2S)_n$ (570,8)$_n$ Ber. C 71,54 H 7,42 N 9,82
Gef. C 67,97 H 6,16 N 11,03

Poly(2,6-dioctadecoxy-1,4,5,8-tetraazaanthracen-3,7-diyl-vinylen-2,5-thienylen-vinylen) (55)

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgte nach der Vorschrift für 53 mit 400,0mg (0,535mmol) 37 ,75,1mg (0,535mmol) 2,5-Thiophendicarbaldehyd und 4g (17,7mmol) Benzoesäureanhydrid. Die zunächst rote Schmelze begann nach ca. 3h fest zu werden. Grünlich-schwarzer Feststoff, der bis 350°C nicht schmilzt oder erweicht. Ausb.: 350mg (77% d.Th.).

Elektronenspektrum (KBr): 560nm; 600 (S).

$(C_{54}H_{82}N_4O_2S)_n$ $(851,4)_n$ Ber. C 76,19 H 9,71 N 6,58
Gef. C 72,36 H 7,74 N 7,88

Poly(1,2,5,6-tetrahydro-1,4,5,8-tetraaza-2,6-anthrachinon-3,7-diyl-vinylen-2,5-thienylen-vinylen) (56)

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift für 53 mit 623,2mg (2,48mmol) 28 ,347,2 mg (2,48mmol) 2,5-Thiophendicarbaldehyd und 10g (44mmol) Benzoesäureanhydrid. Die dunkelrote Schmelze war bei Ende der Reaktion noch zähflüssig. Der braun-schwarze Schmelzkuchen wurde mit Aceton ausgekocht und der Rückstand längere Zeit mit 5% iger $NaHCO_3$-Lösung gerührt. Dann wurde abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Der pulverige Rückstand wurde hintereinander mit Äthanol (orangefarbener Extrakt) und DMF (brauner Extrakt) erschöpfend extrahiert. Zur Entfernung des DMF wurde kurz mit Äthanol extrahiert und der Rückstand bei 120°C i.V. über P_2O_5 getrocknet und ausgewogen. Schwarzes Pulver, das bis 350°C nicht schmilzt. Ausb.: 560mg (65% d.Th.).

Elektronenspektrum (KBr): 510nm; 550 (S).

$(C_{18}H_{10}N_4O_2S)_n$ $(346,4)_n$ Ber. C 62,42 H 2,91 N 16,18
Gef. C 58,60 H 3,73 N 14,48

Poly(1,5-dimethyl-1,2,5,6-tetrahydro-1,4,5,8-tetraaza-2,6-anthrachinon-3,7-diyl-vinylen-2,5-thienylen-vinylen) (57)

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgte nach der Vorschrift für 53 mit 405,5mg (1,5mmol) 31 ,210,2mg (1,5mmol) 2,5-Thiophendicarbaldehyd und 7g (31mmol) Benzoesäureanhydrid. Extrahiert wurde hintereinander mit Äthanol, DMF und Chloroform. Schwarzes Pulver, das bis 350°C nicht schmilzt. Ausb.: 500mg (89% d.Th.).

Elektronenspektrum (KBr): 570nm

$(C_{20}H_{14}N_4O_2S)_n$ $(374,4)_n$ Ber. C 64,16 H 3,77 H 14,96
Gef. C 61,64 H 3,71 N 13,16

Poly(1,5-dibutyl-1,2,5,6-tetrahydro-1,4,5,8-tetraaza-2,6-anthrachinon-3,7-diyl-vinylen-2,5-thienylen-vinylen) (58)

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgte nach der Vorschrift für 53 mit 154,7mg (0,436mmol) 32 ,61,2mg (0,436mmol) 2,5-Thiophendicarbaldehyd und 3g (13,3mmol) Benzoesäureanhydrid. Der Äthanol-Extrakt war orange, der $CHCl_3$-Extrakt violett gefärbt. Grünlich-schwarzer Feststoff, der bis 350°C nicht schmilzt. Ausb.: 180mg (90% d.Th.).

Elektronenspektrum (KBr): 600nm; 640 (S).

$(C_{26}H_{26}N_4O_2S)_n$	$(458,6)_n$	Ber.	C 68,10	H 5,71	N 12,22
		Gef.	C 66,21	H 5,56	N 10,74

Poly(1,5-dioctyl-1,2,5,6-tetrahydro-1,4,5,8-tetraaza-2,6-anthrachinon-3,7-diyl-vinylen-2,5-thienylen-vinylen) (59)

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift für 53 mit 583,3 mg (1,25 mmol) 33 ,175,2mg (1,25mmol) 2,5-Thiophendicarbaldehyd und 7g (31mmol) Benzoesäureanhydrid. Extrahiert wurde hintereinander mit Aceton (roter Extrakt), Äthanol und $CHCl_3$ (violetter Extrakt). Die $CHCl_3$-lösliche Fraktion (FR-1) wurde nach Abziehen des Lösungsmittels bei 90°C i.V. über Paraffin getrocknet. Violett-schwarzer Feststoff, der ab 200°C erweicht. Ausb.: 150mg (21% d.Th.).

Die $CHCl_3$-unlösliche Fraktion (FR-2) wurde bei 100°C mehrere Tage i.V. über Paraffin getrocknet. Goldglänzender Feststoff, der bis 350°C nicht schmilzt oder erweicht. Ausb.: 500mg (70% d.Th.).

Elektronenspektrum (KBr): FR-1 560nm; 630 (S)
FR-2 605nm; 650 (S)

$(C_{34}H_{42}N_4O_2S)_n$	$(570,8)_n$	Ber.	C 71,54	H 7,42	N 9,82
		Gef.$_{FR-1}$	C 68,02	H 7,27	N 8,49
		Gef.$_{FR-2}$	C 70,67	H 7,06	N 9,82

Poly(1,5-dioctadecyl-1,2,5,6-tetrahydro-1,4,5,8-tetraaza-2,6-anthrachinon-3,7-diyl-vinylen-2,5-thienylen-vinylen) (60)

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift für 53 mit 747,2mg (1mmol) 34 ,140,2 mg (1mmol) sublimiertem 2,5-Thiophendicarbaldehyd und 6g (26,5mmol) Benzoesäureanhydrid bei 150°C. Extrahiert wurde hintereinander mit Aceton (roter Extrakt), Äthanol und $CHCl_3$ (blauvioletter Extrakt). Die $CHCl_3$-lösliche Fraktion (FR-1) wurde auf ca. 10ml eingeengt und mit 1 l Aceton versetzt. Nach längerem Stehen im Kühlschrank wurde der Rückstand über eine Glasfritte (G4) abgesaugt, mit Aceton gewaschen und bei 100°C i.V. über P_2O_5 getrocknet. Schwarzer, duktiler Feststoff mit Metallglanz, der ab 350°C erweicht, ohne völlig zu schmelzen. Ausb.: 300mg (35% d.Th.).

Die $CHCl_3$-unlösliche Fraktion (FR-2) wurde mehrere Tage bei 100°C i.V. über Paraffin getrocknet. Schwarzer, duktiler Feststoff mit Kupferglanz, der bis 350°C nicht schmilzt. Ausb.: 300 mg (35% d.Th.).

Elektronenspektrum (KBr): FR-1 590 nm; 620 (S)
FR-2 605 nm; 640 (S)

$(C_{54}H_{82}N_4O_2S)_n$ $(851,4)_n$

Ber.	C 76,19	H 9,71	N 6,58	S 3,77
Gef. $_{FR-1}$	C 76,35	H 9,87	N 6,10	S 3,59
Gef. $_{FR-2}$	C 72,29	H 9,29	N 5,91	

Die dampfdruckosmometrische Molekulargewichtsbestimmung von FR-1 in $CHCl_3$ ergab ein mittleres Molekulargewicht von 7680. Daraus errechnet sich ein mittleres n von 9 Einheiten.

Poly(6-butoxy-1-butyl-2-oxo-1,2-dihydro-1,4,5,8-tetraazaanthracen-3,7-diyl-vinylen-2,5-thienylen-vinylen) (61)

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift für 53 mit 354,5 mg (1mmol) 38 ,140,2mg sublimiertem 2,5-Thiophendicarbaldehyd und 6g (26,5mmol) Benzoesäureanhydrid. Der dunkelrote $CHCl_3$-Extrakt wurde nicht weiter untersucht. Schwarzes Pulver, das bis 350°C nicht schmilzt oder erweicht. Ausb.: 400mg (87% d.Th.).

Elektronenspektrum (KBr): 600 nm; 640 (S)

$(C_{26}H_{26}N_4O_2S)_n$ $(458,6)_n$ Ber. C 68,10 H 5,71 N 12,23
Gef. C 65,46 H 5,98 N 12,36

Poly(6-octoxy-1-octyl-2-oxo-1,2-dihydro-1,4,5,8-tetraazaanthracen-3,7-diyl-vinylen-2,5-thienylen-vinylen) (62)

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift für 53 mit 340,0mg (1,8mmol) 39 ,252,3mg (1,8mmol) sublimiertem 2,5-Thiophendicarbaldehyd und 9g (39,8mmol) Benzoesäureanhydrid. Extrahiert wurde hintereinander mit Aceton (orange-roter Extrakt), Äthanol und $CHCl_3$ (violetter Extrakt). Die $CHCl_3$-lösliche Fraktion (FR-1) wurde eingedampft und der Rückstand abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Trocknung bei 90°C i.V. über P_2O_5 ergab grüne, glänzende Schuppen, die ab 350°C erweichen. Ausb. 90 mg (8,8% d.Th.).

Die $CHCl_3$-unlösliche Fraktion (FR-2) wurde mehrere Tage bei 100°C i.V. über Paraffin getrocknet. Schwarzer, duktiler Feststoff mit Metallglanz, der bis 350°C nicht schmilzt. Ausb.: 900mg (88% d.Th.).

Elektronenspektrum (KBr): FR-1 543 nm; 600 (S)
FR-2 580 nm; 630 (S)

$(C_{34}H_{42}N_4O_2S)_n$ $(570,8)_n$ Ber. C 71,54 H 7,42 N 9,82
Gef.$_{FR-1}$ C 68,56 H 6,76 N 8,92
Gef.$_{FR-2}$ C 70.67 H 7,06 N 9,82

Poly(6-octadecoxy-1-octadecyl-2-oxo-1,2-dihydro-1,4,5,8-tetraazaanthracen-3,7-diyl-vinylen-2,5-thienylen-vinylen) (63)

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift für 53 mit 747,2 mg (1mmol) 40 ,140,2mg (1mmol) sublimiertem 2,5-Thiophendicarbaldehyd und 6g (26,5mmol) Benzoesäureanhydrid. Extrahiert wurde hintereinander mit Aceton (gelbgrüner Extrakt), Äthanol und $CHCl_3$ (blauvioletter Extrakt). Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand des $CHCl_3$-Extraktes (FR-1) mit Aceton gewaschen und bei 90°C i.V. über P_2O_5/Paraffin getrocknet. Dunkle, duktile Blättchen mit Goldglanz, die ab 260°C erweichen. Ausb.: 150mg (18% d.Th.).

Die $CHCl_3$-unlösliche Fraktion (FR-2) wurde mehrere Tage bei 100°C i.V. über Paraffin getrocknet. Schwarzer, duktiler Feststoff mit Gold-

glanz, der bis 350°C nicht schmilzt. Ausb.: 600mg (70% d.Th.).

Elektronenspektrum (KBr): FR-1 540 nm; 600(S)
FR-2 570 nm; 610(S)

$(C_{54}H_{82}N_4O_2S)_n$ $(851,4)_n$ Ber. C 76,19 H 9,71 N 6,58
Gef.$_{FR-1}$ C 72,67 H 8,45 N 6,49
Gef.$_{FR-2}$ C 74,62 H 9,23 N 7,06

7-Butoxy-1-butyl-3,6-dimethyl-2-oxo-1,2-dihydro-1,4,5,8-tetraaza-anthracen (38a)

Aus dem Ansatz von 32 konnte das N,O-Dialkylisomere in geringer Menge bei der trockensäulenchromatographischen Trennung isoliert werden. Die im UV-Licht sichtbare Fraktion besitzt einen etwas geringeren R_F-Wert als das Isomere 38.

Nach Eindampfen des $CHCl_3$-Extraktes wurde der Rückstand bei 80°C i.V. über Paraffin getrocknet. Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 119°C. Ausb. 25 mg (1,1 % d.Th.).

Elektronenspektrum ($CHCl_3$): 253 nm (log ε = 4,51); 362 (S) (4,22); 375 (4,29); 390 (S) (4,10).

NMR ($CDCl_3$): δ = 1,06 (t, 6Hz, 6-H, CH_3); 1,4-1,95 (8-H, CH_2); 2,64 (s, 3-H, CH_3); 2,67 (s, 3-H, CH_3); 4,32 (t, 6Hz, 2-H, NCH_2); 4,55 (t, 6Hz, 2-H, OCH_2); 7,54 (s, 1-H, arom.H); 8,33 (s, 1-H, arom.H)

MS (80°C): m/e 354 $(M)^+$ $(C_{20}H_{26}N_4O_2)$ (74); 355 $(M+1)^+$ (17); 339 $(M-CH_3)^+$ (23); 337 $(M-OH)^+$ (27); 326 $(M-CO)^+$ (14); 311 (339-CO)$^+$ (17); 298 $(M-C_4H_8)^+$ (25); 297 $(M-C_4H_9)^+$ (10); 283 $(M-C_4H_8, CH_3)^+$ (31); 281 $(M-C_4H_8, OH)^+$ (26); 270 $(M-2C_3H_6)^+$ (15); 242 $(M-2C_4H_8)^+$ (100).

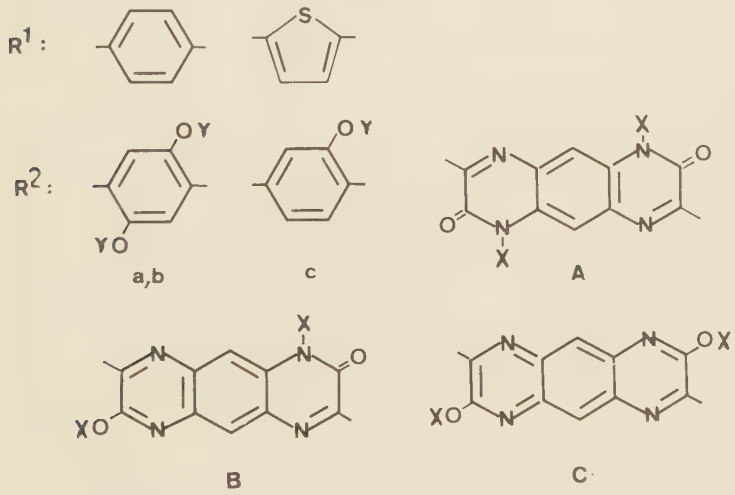
$C_{20}H_{26}N_4O_2$ (354,5) Ber. C 67,77 H 7,39 N 15,81
Gef. C 67,33 H 7,56 N 15,79

5. Zusammenfassung

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit bestand in der Synthese polykonjugierter Arylen-bzw. Heteroarylenvinylene vom allgemeinen Typ:

$$\ldots - R^1 - CH = CH - R^2 - CH = CH - \ldots$$

wobei R^1 = 2,5-Thienylen-bzw. p-Phenylen-Einheiten sind, während R^2 entweder aus alkoxylierten p-Phenylen-oder substituierten 1,4,5,8-Tetraaza-3,7-anthrylen-Bausteinen besteht



Als Substituenten X und Y der Aromaten-bzw. Heteroaromateneinheiten R^2 wurden die folgenden Alkylgruppen gewählt, um die physikalischen Eigenschaften -insbesondere die Löslichkeit und Plastizität-der entsprechenden polymeren Vinylene gezielt zu beeinflussen:

$$Y = -C_8H_{17}\,(a,c)\,;\ -C_{16}H_{33}\,(b)$$

$$X = -(H)\,;\ -CH_3\,;\ -C_4H_9\,;\ -C_8H_{17}\,;\ -C_{18}H_{37}$$

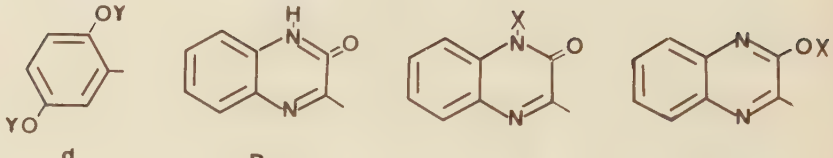
Zum Studium der Synthesebedingungen von polymeren Vinylenen wurden entsprechende oligomere Modellverbindungen der nachfolgenden Strukturen

erstmals dargestellt :

$$R^3 - CH = CH - R^4$$

R^3:

R^4:



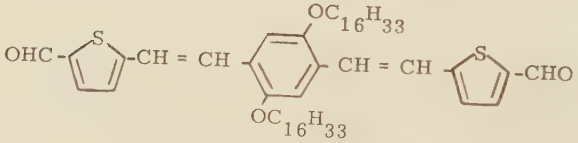
d D E F

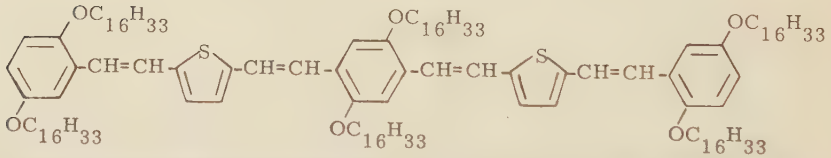
$Y = -C_{16}H_{33}$ $X = -C_8H_{17}$

$$R^4 - CH = CH - R^1 - CH = CH - R^4$$

$$R^3 - CH = CH - R^2 - CH = CH - R^3$$

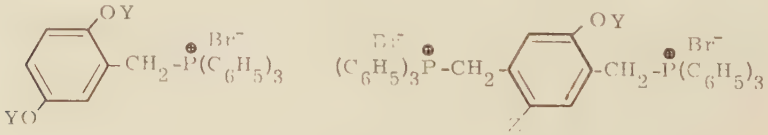
und analog:





Als erfolgreiche Darstellungsmethode der Vinylene mit den Einheiten a-d wurde die Wittigreaktion in Benzol oder Äthanol mit Benzaldehyd, Terephthalaldehyd, 2-Thiophencarbaldehyd oder 2,5-Thiophendicarbaldehyd mit den alkoxylierten Mono-bzw. Biswittigsalzen gefunden.

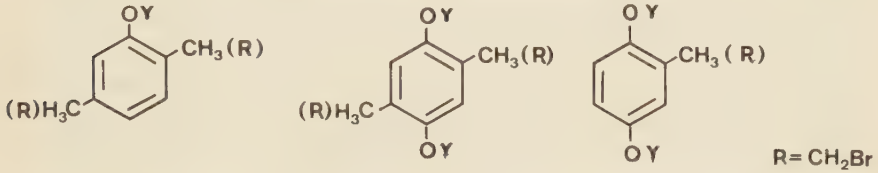
Als Basenkomponente wurde K-tert-Butanolat oder Li-Äthanolat gewählt (s.S.20). Die Darstellung der bisher unbekannten Wittigsalze



Y = $-C_8H_{17}$; $-C_{16}H_{33}$

Z = -H ; $-O-C_8H_{17}$; $-O-C_{16}H_{33}$

ging aus von 2,5-Dimethylhydrochinon [51], 2-Methylhydrochinon bzw. 2,5-Dimethylphenol, die durch Verätherung mit Alkylhalogeniden und anschliesende NBS-Bromierung der benzylischen Methylgruppen zu den entsprechenden bisher nicht beschriebenen Zwischenstufen führten (s.S.14):



Zur Darstellung der Gruppe von Vinylenen mit den Einheiten A-F erwies sich die Knoevenagel-Kondensation zwischen 2-Thiophencarbaldehyd bzw. 2,5-Thiophendicarbaldehyd und den entsprechenden aktiven Methylverbindungen von A-F als erfolgreich. Dabei stellte sich Benzoesäureanhydrid als ein hervorragendes Kondensationsmittel heraus(s.S. 40).

Die benötigten aktiven Mono-bzw. Dimethylverbindungen mit unterschiedlichen N-oder O-Alkylsubstituenten wurden durch Alkylierung der Na-Salze von 3-Methyl-1,2-dihydro-2-chinoxalon [53] bzw. 3,7-Dimethyl-1,2,5,6-tetrahydro-1,4,5,8-tetraaza-2,6-anthrachinon mit Dimethylsulfat, Butyl-, Octyl- oder Octadecyl-toluolsulfonsäureester in DMF gewonnen (s.S. 28). Beim Einsatz der Tosylester entstanden die isomeren N-oder O-Alkylderivate (vom Typ E,F) bzw. die N,N'-; N,O- ; und O,O'-Dialkylderivate vom Typ A,B,C) nebeneinander in unterschiedlichen Ausbeuten. Die Isomeren konnten durch Trockensäulenchromatographie präparativ getrennt werden. Die Alkylierung mit Dimethylsulfat ergab ein einheitliches N,N'-Dialkylprodukt vom Typ A. Die Monomerenstrukturen wurden durch IR, ^{1}H-NMR-MS- und Elektronenspektren bestätigt. In diesem Zusammenhang wurden für die isomeren Strukturtypen A-C die zu erwartenden Elektronenanregungsenergien und Molekülidiagramme nach der HMO-Methode berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen (s. S. 37).

Die Knoevenagel-Kondensationen ergaben einheitliche trans-Vinylenprodukte, während bei den Wittig-Kondensationen stets cis-trans-Isomeren-

gemische anfielen, die durch Umlagerung mit einer katalytischen Menge Jod in absol. Benzol zu trans-Vinylenen isomerisiert wurden.
Für die oligomeren Modellsubstanzen wurden die Strukturen durch quantitative Elementaranalysen, ^{1}H-NMR-, IR-, Elektronen-und Massenspektren bestätigt. Die zum Teil schwer verbrennbaren polymeren Vinylene zeigten mitunter Abweichungen der Elementaranalysenwerte im Vergleich zu den idealen Strukturen.
Die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen polymeren Vinylene sind in auffälliger Weise von der Art der Alkylsubstitution der Aromaten- bzw. Heteroaromateneinheiten abhängig. Innerhalb der Gruppe polymerer Vinylene mit N-heterocyclischen Einheiten vom Typ A-C nimmt die Plastizität mit wachsender Alkylseitenkettenlänge deutlich zu.
Während mit den Alkylsubstituenten X = $-CH_3$ und $-C_4H_9$ pulverförmige Polymere entstanden, wurden bei Octyl- und insbesondere Octadecylsubstitution-unabhängig vom Isomerentyp-metallisch glänzende, duktile Materialien erhalten, die sich plastisch verformen ließen. Die Ausbeute an chloroform- oder benzollöslichen Polymerenanteilen nahm allgemein mit wachsender Alkylkettenlänge zu. Die beste Löslichkeit besaß die Polymerenfraktion 60-FR-1 mit octadecylierten Einheiten vom Typ A (s.S. 45). Eine osmometrische Molgewichtsbestimmung ergab für diese Fraktion ein mittleres Molgewicht von 7680, was einem mittleren Polymerisationsgrad von ca. 9 regelmäßig wiederkehrenden Einheiten entspricht. Der unlöslichen Fraktion kommt aufgrund der längerwelligen Elektronenabsorption ein höherer Polymerisationsgrad zu (s.S. 69).
Die polymeren Vinylene mit alkoxylierten p-Phenyleneinheiten sind meist in Chloroform oder Benzol gut löslich und zeigen durchweg plastisches Verhalten. Sie erweichen meist unter 250°C und bilden nach dem Erstarren homogene Filme. Die Filmbildung kann auch aus der Lösung erfolgen. Dadurch wird die Möglichkeit eröffnet, die Eigenschaften dünner Schichten dieser Polymeren zu untersuchen, was im Hinblick auf die noch zu bestimmenden Photoleitfähigkeiten dieser Substanzen von großem Interesse ist. Die osmometrisch gemessenen Molgewichte betrugen bei diesen Polymeren bis zu 6900, was mittleren Polymerisationsgraden von ca. 15 entspricht (S. 48).
Die thermogravimetrische Analyse der polymeren Vinylene mit den Einhei-

ten A-C ergab in Luft oder Stickstoffatmosphäre thermische Beständigkeiten bis zu ca. 300°C. Oberhalb dieser Temperatur setzten die Abbaureaktionen ein, die unter N_2 bis 600°C zu Gewichtsrückständen bis zu 73% der Einwaage führten. In Abhängigkeit von der Alkylierungsart der Heterocycleneinheiten wurden bei einer Heizrate von 4°/min bis 800°C Rückstände zwischen 17-54 % der Einwaage beobachtet. Wie gezeigt werden konnte, besteht der Abbau der alkylierten Polymeren unter N_2 in einer bevorzugten Alkylkettenabspaltung, die bei ca. 480°C nahezu vollständig erfolgt ist. Dabei wurden typische Graphitisierungsrückstände erhalten (S. 87).

Die untersuchten elektrischen Dunkelleitfähigkeiten der verschiedenen polymeren Vinylene ließen eine für organische Halbleiter charakteristische Temperaturabhängigkeit erkennen. Dies erlaubte, mit der linearisierten Beziehung:

$$\log \sigma_T = \log \sigma_o - \frac{\log e \cdot E_A}{T \cdot 2 \cdot k}$$

die charakteristischen Größen σ_{298K}, σ_o und E_A zu berechnen.
Die Leitfähigkeitsbestimmungen erfolgten in einer von J. Danhäuser und G. Manecke [94] beschriebenen standardisierten Meßzelle.
Wie sich aus den Meßwerten ergibt, wird die spezifische elektrische Leitfähigkeit der polymeren Vinylene mit den alkoxylierten Aromateneinheiten a-c wesentlich von der Art der Alkylkettensubstitution beeinflußt. So nimmt σ_{298K} generell mit Zunahme der Alkylkettenlänge innerhalb der Reihe $CH_3 > C_8H_{17} > C_{16}H_{33}$ ab. Dies gilt sowohl für Polymere mit Thiophen- als auch für solche mit p-Phenyleneinheiten. Dabei wurden elektrische Leitfähigkeiten σ_{298K} zwischen 10^{-8} und 10^{-16} Ω^{-1} cm^{-1} gefunden.
Die besondere Kristallisationsneigung der polymeren Vinylene mit Thiopheneinheiten ermöglichte eine vergleichende Röntgenstrukturuntersuchung von Kristalliten der Polymeren 17 und 26 mit Octyl-bzw. Hexadecylseitenketten. Dabei wurde gefunden, daß sich die Festkörperstrukturen beider Polymeren im Gittertyp, in den Aromatenabständen der Polymerketten untereinander und im Aromatenstacking (Stapelung) voneinander unterscheiden. Dies läßt einen bedeutsamen Einfluß der Raumstruktur auf die elektrische Leitfähigkeit erkennen. Die Feinstrukturbestimmung dieser

Polymeren wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Die Gruppe der polymeren Vinylene mit den strukturisomeren substituierten Tetraazaanthraceneinheiten A-C besitzt in der Regel elektrische Leitfähigkeiten zwischen 10^{-13} bis $10^{-15}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$, wobei hier die Art der Alkylsubstitution keinen wesentlichen Einfluß auf σ ausübt. Die thermischen Aktivierungsenergien E_A zeigen dagegen die niedrigsten Werte bei den Polymeren mit Octylseitengruppen, was wiederum auf einen wichtigen Einfluß der Festkörperstruktur hindeutet. Das Polymere mit nicht alkylierten Heterocycleneinheiten vom Typ A (X = H) besitzt mit $\sigma_{298K} = 10^{-12}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ in dieser Gruppe die beste elektrische Leitfähigkeit.

Während die oligomeren Vinylene mit drei Aromateneinheiten typische Isolatoren sind ($\sigma_{298K} < 10^{-18}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$), ist die elektrische Leitfähigkeit der löslichen Polymerenfraktionen gegenüber den höhermolekularen, unlöslichen Fraktionen um etwa eine Einheit geringer.

6. Literaturverzeichnis

1) N.Stoletov, zitiert von A.T.Vartanyan, Izv.Akad.Nauk.SSSR Ser.Fiz 16, 169 (1952)

2) N.K.Shchodro, zitiert von A.T.Vartanyan, Zh.Fiz.Kim. 28, 856 (1954)

3) A.Pochettino, Atti.Acad.Naz.Lincei 15 (1), 355 (1906) und 15 (2), 17

4) M.Volmer, Ann.Physik 40, 775 (1913)

5) A.Byk und H.Borck, Ber.Deut.Phys.Ges. 8, 867 (1910)

6) D.D.Eley, Nature (London) 162, 819 (1948)

7) A.T.Vartanyan, Zh.Fiz.Kim. 22, 769 (1948)

8) D.J.Carswell, J.chem.Phys. 21, 1890 (1953)

9) D.J.Carswell, J.Ferguson und L.E.Lyons, Nature (London) 173, 736 (1954)

10) A.G.Chynoweth und W.G.Schneider, J.chem.Phys. 22, 1021 (1954)

11) J.J.Brophy, J.W.Buttrey, Organic Semiconductors, Macmillan Co., New York 1962

12) Y.Okamoto, W.Brenner, Organic Semiconduktors, Reinhold Publishing Co., New York 1964

13) H.A.Pohl, Progress Solid State Chemistry 1964, 316 ff

14) J.P.Suchet, Chemical Physiks of Semiconductors, D.van Nostrand Co., Ltd., London 1965

15) E.Rexer (Herausgeber), Organische Halbleiter, Akademie-Verlag Berlin 1966

16) F.Gutman, L.E.Lyons, Organic Semiconductors, John Wiley & Sons, Inc.New York 1967

17) G.Koßmehl und G.Manecke, Chemie Ing.Technik 39, 792-796 und 1041 ff (1967)

18) Ya.M.Paushkin, T.P.Vishnyakova, A.F.Lunin und S.A.Nizova Organic Polymeric Semiconductors, John Wiley & Sons, New York 1974

22) G.Koßmehl, M.Härtel und G.Manecke, Makromol.Chem. 131, 15 ff (1970)

23) G.Manecke, D.Zerpner und G.Koßmehl, Makromol.Chem. 147, 35 (1971)

24) G.Drehfahl, R.Kühnstedt, H.Oswald und H.-H.Hörhold, Makromol. Chem. 131, 89 (1970)

25) s. 17) S.1079

26) D.S.Acker, R.J.Harder, W.R.Hertler, W.Mahler, L.R.Melby, R.E. Benson und W.E.Mockel, J.Amer.Soc. 82, 6408 (1960)

27) G.Briegleb, Angew.Chem. 76, 326-341 (1964)

28) H.Akamatu, H.Inokuchi und Y.Matsunaga, Bull.chem.Soc.Japan 29, 213 (1956)

29) S.Aftergut und G.P.Brown zitiert in 11) S.79

30) G.Manecke, W.E.Wille und G.Koßmehl, Makromol.Chem. 160, 111 (1972)

31) G.Manecke, D.Wöhrle und G.Koßmehl, J.Polymer Sci.Part C22, 463 (1968)

32) G.Manecke und D.Wöhrle, Makromol.Chem. 120, 176 (1968)

33) G.Koßmehl, private Mitteilung

34) G.Koßmehl, B.Bohn und G.Manecke, Vortrag auf dem Symposium Polymere 75, Varna/Bulgarien 1975

35) A.A.Berlin, B.I.Liogonki, W.P.Parini und M.S.Leikina, Wyssokomolek.Sojed. 4, 662 (1962)

36) A.A.Dulov, A.A.Slinkin, B.I.Liogonki und A.M.Rubinstein, Doklady Akad.Nauk SSSR 143, 1355 (1962)

37) A.S.Kenyon, R.C.Gross und A.L.Wurstner, J.Polymer Sci. 40, 159 (1959)

38) H.-J.Beer, Diplomarbeit, F.U.Berlin 1971

39) M.Härtel, G.Koßmehl, G.Manecke, W.Wille, D.Wöhrle und D.Zerpner, Makromol.Chem. 29/30, 307 (1973)

40) G.Koßmehl, Habilarbeit F.U.Berlin 1970 z.T.unveröffentlicht

41) L.Horner, W.Klink und H.Hoffmann, Chem.Ber. 96, 3133 (1963)

42) G.Wittig und G.Geissler, Liebigs Ann.Chem. 580, 44 (1953)

43) Deutsch.B.P. 943648 (1956)

44) L.Brooker und F.White, J.Amer.Soc. 73, 1094 (1952)

45) K.Friedrich und H.Henning, Chem.Ber. 92, 2944-2952 (1959)

46) A.E.Siegrist, Helv.chim.Acta 50, 906 (1967)

47) W.Ried und S.Hinsching, Liebigs Ann.Chem. 600, 47 (1956)

48) W.Borsche und W.Doeller, Liebigs Ann.Chem. 537, 39 ff (1939)

49) G.M.Bennett und G.H.Willis, J.chem.Soc. 1928, 1960 ff

50) T.Nakaya und M.Imoto, Bull.chem.Soc.Japan 39 (7), 1547 ff

51) L.J.Smith und J.W.Opie, J.org.Chem. 6, 432 (1941)

52) Organikum, Autorenkollektiv, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1967, S.185 ff

53) O.Hinsberg, Liebigs Ann.Chem. 292, 249

54) G.W.H.Cheeseman, J. chem.Soc. 1958, 108

55) G.W.H.Cheeseman, J.org.Chem. 1955, 1804

56) M.Pailer und G.Pruckmayr, Mh.Chem. 93, 1005 ff (1962)

57) Z.Földi, Chem.Ber. 53, 1839 (1920)

58) J.C.E.Simpson, Condensed Pyridazine and Pyrazine Rings, Interscience Publishers, Inc., New York 1953, S.235 ff.

59) F.Reisser und W.Pfleiderer, Chem.Ber. 99, 547 (1966)

60) S.F.Mason, J.chem.Soc. 1957, 4874

61) L.Brandt, Dissertation, F.U.Berlin 1975

62) J.Arient und J.Marhan, Collect.czech.chem.Commun. 25, 124 (1960)

63) R.Nietzki und E.Müller, Chem.Ber. 22, 445 (1889)

64) E.Rothstein und C.W.Shoppee, J.chem.Soc. 1927, 531

65) G.A.R.Kon, A.Stevenson und J.E.Thorpe, J. chem.Soc. 1922, 650

66) Woelm Informationen 17, 56 und 57, M.Woelm-Eschwege

67) J.W.Emsley, J.Feenly und L.H.Sutcliffe, High Resolution NMR-Spectroscopy, Pergamon Press 1965

68) E.Heilbronner und H.Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung Bd.III S.198 ff., Verlag Chemie, Weinheim

69) M.Hasegawa, Y.Suzuki, F.Suzuki und H.Nakamishi, J.Polymer Sci. Part A-1, 7, 743 (1969)

70) T.Clerc und E.Pretsch, Kernresonanzspektroskopie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1973

71) G.Koßmehl und H.J.Beer, Vortrag auf dem XXIII International Symposium On Macromolecules Madrid 1974

72) J. Derkosch, Mh. Chem. 92, 1107 ff. (1961)

73) D. H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1968

74) W. Otting, Spektrale Zuordnungstafel der IR-Absorptionsbanden, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1963

75) N. B. Colthup, J. opt. Soc. Am. 40, 397 (1950)

76) N. B. Colthup, L. H. Daly und St. E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York und London 1964 S. 285

77) H. Luther, D. Motz und F. Radwitz, J. prakt. Chemie 5, 242 (1958)

78) G. W. H. Cheeseman, A. R. Katritzky und B. J. Ridgewell, J. chem. Soc. 1963, 3764 ff.

79) siehe 76) S. 302

80) Documentation of Molecular Spectroscopy, Formula List I-X Spectrum Nr. 7953, Verlag Chemie, Weinheim

81) G. S. Hartley, J. chem. Soc. 1939, 1831

82) UV and Visible Spectroscopy, C. N. R. Rao, 3. Aufl. Butterworth 1975 S. 82 ff.

83) UV-Atlas organischer Verbindungen Bd. II, Verlag Chemie, Weinheim

84) J. Hartley-Mason und A. H. Laird, Tetrahedron 7, 70-76 (1959)

85) G. Drehfahl und G. Plötner, Chem. Ber. 94, 907 (1961)

86) G. Koßmehl, B. Bohn und W. Broser, Makromol. Chem. 177, (1976)

87) siehe 70) S. 79 — im Druck

88) R. T. Coutts und K. W. Hindmarsh, Organic Mass Spectroscopy 3, 117

89) R. Wolf und C. S. Marvel, J. Polymer Sci. Part A-1, 7, 2481 ff. (1969)

90) A. Banihashani, D. Fabbro und C. S. Marvel, J. Polymer Sci. Part A-1 7, 2293 ff. (1969)

91) C. S. Marvel, U. S. Pat. 3563917 (1971)

92) W. Wrasidlo und I. M. Augl, J. Polymer Sci. Part A-1, 7, 3393 ff (1969)

93) W. Wrasidlo, J. Polymer Sci. Part A-1, 8, 1107 (1970)

94) J. Danhäuser und G. Manecke, Makromol. Chem. 84, 238 (1965)

95) L. J. Smith und K. C. Johnson, J. Amer. Soc. 59, 673-678 (1937)

Lebenslauf

Am 23.April 1944 wurde ich, Hans-Jörg Beer, in Sommerfeld/Niederlausitz als Sohn des Feinmechanikers Helmut Beer und seiner Ehefrau Wally, geb. Kurzer, geboren.

Nach dem Besuch der Grundschulen in Berlin-Schöneberg und Haselhorst von 1950 bis 1956 absolvierte ich das Freiherr-vom-Stein-Gymnasium in Berlin Spandau. Dort legte ich im Februar 1964 die Reifeprüfung ab.

Von April 1964 bis November 1964 war ich in der kaufmännischen Ausbildung bei der Fa. Schering AG Berlin.

Im Wintersemester 1964/65 wurde ich an der Freien Universität Berlin mit dem Hauptfach Betriebswirtschaftslehre immatrikuliert.

Im Sommersemester 1965 wechselte ich in das Studienfach Chemie und legte im Mai 1968 die Diplomvorprüfung für Chemiker ab.

Nach bestandener Diplomprüfung im Dezember 1970 begann ich im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin unter Anleitung von Prof. Dr. G. Koßmehl meine Diplomarbeit: "Synthese und Eigenschaften von Chinoxalin-oder 1,4,5,8 -Tetraazaanthracen-Einheiten enthaltenden oligomeren und polymeren Vinylenen", die ich im Oktober 1971 beendete.

Seit dem Frühjahr 1972 bearbeitete ich die vorliegende Dissertation am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin. Dort bin ich seit 1971 als wissenschaftlicher Assistent tätig.

Als Nebenfächer habe ich Mineralogie und Biochemie gewählt.

Meine Hochschullehrer waren die Herren Professoren:
Dr. G. Koßmehl, Dr. G. Manecke, Dr. K. F. Jahr, Dr. J. Fuchs, Dr. K. J. Vetter, Dr. S. Wilking, Dr. K. R. Mehnert und Dr. E. Riedel.